



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

# **OPTIMASI AKTIFITAS KATALITIK Co(II)-ASETONITRIL YANG DIAMOBILISASI PADA SILIKA MODIFIKASI DALAM REAKSI TRANSESTERIFIKASI**

## **SKRIPSI**



**RAHMAT FAUZAN  
0810412035**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS ANDALAS  
PADANG 2012**

## KATA PENGANTAR



Alhamdulillahirabbil'alamin, puji syukur kehadiran Allah SWT atas rahmat, petunjuk dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi yang berjudul **Optimasi Aktifitas Katalitik Co(II)-Asetonitril Yang Diamobilisasi Pada Silika Modifikasi Dalam Reaksi Transesterifikasi**. Shalawat beriring salam yang senantiasa dilafadzkan, semoga tersampaikan untuk Uswatun Hasanah umat islam, Rasulullah Muhammad SAW.

Skripsi ini disusun berdasarkan hasil penelitian penulis di Laboratorium Kimia Material Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas Padang. Dalam penulisan skripsi ini, penulis banyak mendapat bantuan, dorongan, dan saran dari berbagai pihak. Dengan ketabahan dan penuh keyakinan, akhirnya penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Maka pada kesempatan ini, penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Kedua orang tua dan adik yang senantiasa memberikan doa dan dukungan dalam berbagai aspek serta keluarga yang telah memberikan dorongan moril maupun materil sehingga penulis dapat menyelesaikan pendidikan hingga jenjang perguruan tinggi.
2. Bapak Dr. Syukri dan Bapak Emdeniz, MS. selaku pembimbing yang telah memberikan banyak ilmu, saran, nasehat, bimbingan yang tidak ternilai harganya, sehingga penelitian ini berjalan lancar dan sesuai dengan yang diharapkan.
3. Ibu Prof. Sumaryati Syukur sebagai pembimbing akademik yang telah banyak membantu, memberi saran dan memotivasi penulis selama menempuh perkuliahan dan penelitian.
4. Bapak Dr. Adlis Santoni, selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNAND.
5. Bapak Dr. Mai Efdi, selaku Koordinator Pendidikan Jurusan Kimia yang telah membantu, memberi nasehat dan waktu untuk diskusi pada penulis selama penelitian.

6. Bapak Dr. Zulhadjri, M.Eng , Ibu Rahmayeni, MS dan Ibu Dr. Upita Septiani yang telah membagi ilmu serta masukan-masukannya demi kelancaran penelitian serta penulisan skripsi penulis
7. Staf dosen pengajar yang telah mencurahkan ilmunya kepada penulis selama menjalani perkuliahan.
8. Analis Laboratorium Kimia Material, Ibu Nofrida atas bantuan dalam pemakaian alat-alat di Laboratorium Kimia Organik Bahan Alam
9. Rekan-rekan Lab. Material, Lab. KOBA yang selalu senantiasa memberi support dan menemani penulis selama menjalani penelitian.
10. Rekan-rekan Kimia 2008 (d'chaos), tanpa terkecuali, serta nama-nama yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

Penulis menyadari tidak ada manusia yang sempurna, sekalipun penulis telah berupaya yang terbaik. Kritikan yang sehat dan membangun sangat penulis harapkan untuk meningkatkan kesempurnaan skripsi ini. Semoga dapat bermanfaat bagi kita semua demi meningkatkan khasanah ilmu pengetahuan, *amiin*.

Padang, Agustus 2012

Penulis





## ABSTRAK

### OPTIMASI AKTIFITAS KATALITIK Co(II)-ASETONITRIL YANG DIAMOBILISASI PADA SILIKA MODIFIKASI DALAM REAKSI TRANSESTERIFIKASI

Oleh :

**Rahmat Fauzan**

*Sarjana Sains di bidang Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Andalas*

**Dibimbing oleh : Dr. Syukri dan Emdeniz, MS**

Katalis memainkan peranan penting dalam berbagai proses industri karena memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat serta menurunkan energi aktivasi, salah satu aplikasinya adalah pada reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan biodiesel. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis silika modifikasi, amobilisasi kompleks kobalt(II)-asetonitril pada material support silika modifikasi, dan penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik amobilat (variasi konsentrasi katalis, kecepatan pengadukan dan lama pengadukan) dalam reaksi transesterifikasi. Analisis dengan FT-IR, *Nano Laser Particle Size Analyzer* (NL-PSA) dan AAS digunakan untuk menganalisis keberhasilan sintesis katalis, Analisis Spektra FT-IR menunjukkan keberhasilan sintesis silika modifikasi dan amobilisasi kompleks Co(II)-Asetonitril pada silika modifikasi. Dari analisis *Nano Laser Particle Size Analyzer*, didapatkan ukuran partikel katalis Co(II)-Asetonitril lebih kecil jika dibandingkan dengan silika dan silika modifikasi dan dari analisis AAS, diketahui bahwa katalis terbentuk stabil karena persentase *metal loading* dan *leaching*nya berturut-turut adalah 4,01% dan 0,21 %. Produk biodiesel (metil ester) yang dihasilkan, dianalisis dengan GC-MS. Dari analisis GC-MS dengan dua parameter penentuan kondisi optimum (konsentrasi katalis, kecepatan pengadukan dan lama pengadukan) didapatkan kondisi optimum katalis adalah pada konsentrasi katalis 0,25%, kecepatan pengadukan 200 rpm dan lama pengadukan 5 jam.



## ABSTRACT

### OPTIMATION THE CATALYTIC ACTIVITY OF Co(II)- ACETONITRILE IMMOBILIZED ON MODIFIED SILICA IN TRANSESTERIFICATION REACTION

By :

**Rahmat Fauzan**

*Bachelor of Science Chemistry Faculty of Mathematic and Natural Science  
Andalas University*

**Advised by:** Dr. Syukri and Emdeniz, MS

Catalysts have played an important role in many industrial process because they allow the reaction occurs faster and lower the activation energy. One of many application of catalyst is on transesterification reaction in biodiesel synthesis. The aim of this work are to synthesize modified silica, immobilized Co(II)-acetonitrile complex on modified silica and to investigate its catalytic activity at optimal condition (catalyst concentration, stirring velocity, and the duration of reaction) in transesterification reaction. Fourier Transform Infrared (FTIR), Nano Laser-Particle Size Analyzer (NL-PSA) and Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) are used to characterized the catalyst obtained. FTIR spectra reveal a successful synthesis of modified silica and the immobilized Co(II)-acetonitrile complex on it. NL-PSA Analysis shows that the catalyst posses smaller particle size than the parent silica and modified silica and from AAS analysis, confirm the stable catalysts formed because the percentage of metal loading and leaching value are of 4,01 % and 0.21 %, respectively. Biodiesel (methyl ester) products were analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). From GC-MS analysis with three parameters, confirm the optimum condition of catalyst are found to be 0,25% catalyst concentration, 200 rpm stirring velocity and 5 hs reaction duration.

## DAFTAR ISI

<b>ABSTRAK .....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>DAFTAR ISI .....</b>	<b>iii</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>v</b>
<b>DAFTAR GAMBAR .....</b>	<b>vi</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>vii</b>
<b>I. PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Perumusan Masalah .....	2
1.3. Tujuan Penelitian .....	3
1.4. Manfaat Penelitian .....	3
<b>II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Katalis .....	4
2.2. Senyawa kompleks logam transisi sebagai katalis .....	6
2.3. Kobal(II) klorida .....	7
2.4. Aktivasi permukaan silika .....	8
2.5. Modifikasi atau fungsionalisasi support silika .....	9
2.6. Amobilisasi katalis senyawa kompleks logam transisi pada material support .....	11
2.7. Biodiesel .....	13
2.8. Reaksi Transesterifikasi .....	14
<b>III. METODOLOGI PENELITIAN</b>	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian .....	16
3.2 Alat dan Bahan	
3.3.1 Alat .....	16
3.3.1 Bahan .....	16



### 3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Sintesis Support Silika .....	17
3.3.2 Sintesis Katalis Teramobilisasi .....	17
3.3.3 Uji <i>Leaching</i> .....	17
3.3.4 Optimasi Aktifitas Katalitik Katalis Teramobilisasi.....	17
3.3.4.1 Variasi Konsentrasi Katalis .....	18
3.3.4.2 Variasi Kecepatan Pengadukan .....	18
3.3.4.3 Variasi Lama Pengadukan .....	18

## IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Support Silika.....	19
4.4 Sintesis Katalis Teramobilisasi.....	19
4.3 Hasil Analisis Spektrofotometer FT-IR.....	20
4.4 Hasil Analisis NL-PSA ( <i>Nano Laser-Particle Size Analyzer</i> ) .....	23
4.5 Uji Leaching dan Penentuan Kadar Logam Menggunakan AAS ( <i>Atomic Absorption Spectrophotometer</i> ) .....	24
4.6 Analisis Penentuan Kondisi Optimum Katalis Teramobilisasi pada Reaksi Transesterifikasi menggunakan <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> (GC-MS) .....	25
4.2.2. Variasi Konsentrasi Katalis.....	26
4.2.3. Variasi Kecepatan Pengadukan .....	28
4.2.3. Variasi Lama Pengadukan .....	30

## V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan .....	33
5.2 Saran .....	33

DAFTAR PUSTAKA .....	34
----------------------	----

LAMPIRAN.....	37
---------------	----



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel I.</b>	Pengaruh temperatur pemanasan terhadap $\alpha_{OH}$ silika.....	9
<b>Tabel II.</b>	Pengamatan visual dan mekanisme reaksi sintesis silika modifikasi dan katalis teramobilisasi.....	20
<b>Tabel III.</b>	Nilai <i>Metal Loading</i> dan <i>Leaching</i> dari masing-masing sampel...	25



## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 1.</b> Bagan reaksi yang menggunakan katalis dan tanpa katalis.....	4
<b>Gambar 2.</b> Mekanisme reaksi katalis heterogen.....	6
<b>Gambar 3.</b> (a) Kobal(II) klorida Anhidrat ; (b) Kobal(II) klorida Heksahidrat...	8
<b>Gambar 4.</b> Fungsionalisasi permukaan silika dengan anilin dan $AlCl_3$ .....	11
<b>Gambar 5.</b> Tahapan amobilisasi katalis pada permukaan support.....	12
<b>Gambar 6.</b> Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel.....	15
<b>Gambar 7.</b> Spektra FT-IR dari (a) silika induk , (b) silika modifikasi (c) amobilat.....	21
<b>Gambar 8.</b> Grafik NL-PSA dari Silika, Silika Modifikasi dan Katalis Co(II) Asetonitril.....	24
<b>Gambar 9.</b> Grafik konsentrasi katalis Vs total metil ester (%).....	27
<b>Gambar 10.</b> Kromatogram metil ester pada konsentrasi optimum (0,25%)...	28
<b>Gambar 11.</b> Grafik kecepatan pengadukan (rpm) Vs total metil ester (%) ....	29
<b>Gambar 12.</b> Kromatogram metil ester pada kecepatan pengadukan optimum (200 rpm).....	30
<b>Gambar 13.</b> Grafik lama pengadukan (jam) Vs total metil ester (%) .....	31
<b>Gambar 14.</b> Kromatogram metil ester pada lama pengadukan optimum (5 jam).....	32

## DAFTAR LAMPIRAN

<b>Lampiran 1.</b> Skema Kerja Sintesis Support Silika. ....	37
<b>Lampiran 2</b> Skema Kerja Sintesis Katalis Teramobilisasi.....	38
<b>Lampiran 3.</b> Skema Kerja Uji <i>Leaching</i> .....	39
<b>Lampiran 4.</b> Skema kerja penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik Co(II)- Asetonitril yang diamobilisasi pada silika modifikasi dengan variasi konsentrasi katalis. ....	40
<b>Lampiran 5.</b> Skema kerja penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik Co(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada silika modifikasi dengan variasi kecepatan pengadukan.....	41
<b>Lampiran 6.</b> Skema kerja penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik Co(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada silika modifikasi dengan variasi lamanya pengadukan .....	42
<b>Lampiran 7.</b> Perhitungan jumlah Silika, Anilin, Aluminium klorida( $\text{AlCl}_3$ ) dan $\text{CoCl}_2$ yang digunakan .....	43
<b>Lampiran 8.</b> Perhitungan <i>metal loading</i> dan <i>leaching</i> .....	45
<b>Lampiran 9.</b> Perhitungan jumlah katalis, metanol, minyak untuk reaksi transesterifikasi .....	47
<b>Lampiran 10.</b> Data NL-PSA masing-masing sampel .....	48
<b>Lampiran 11.</b> Spektrum MS metil ester untuk konsentrasi katalis 0,25% .....	50
<b>Lampiran 12.</b> Spektrum MS metil ester untuk kecepatan pengadukan 200 rpm.....	52
<b>Lampiran 13.</b> Spektrum MS metil ester untuk lama pengadukan 5 jam .....	55



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Seiring dengan meningkatnya pertumbuhan populasi manusia dan konsumsi bahan bakar yang besar perharinya untuk memenuhi kebutuhan manusia, maka dalam beberapa tahun belakangan ini, persediaan bahan bakar, baik dari minyak bumi, gas alam, batubara terus berkurang secara drastis, sehingga berakibat pada menipisnya cadangan bahan bakar fosil. Untuk itu dibutuhkan bahan bakar alternatif yang dapat diperbarui. Biodiesel merupakan salah satu alternatif bahan bakar yang menjanjikan. Biodiesel, adalah bahan bakar yang tersusun atas rantai alkil (metil/etil) ester, yang dapat disintesis melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dan alkohol dengan bantuan katalis.<sup>1</sup>

Katalis memainkan peranan penting dalam berbagai proses industri, seperti industri energi, farmasi dan bahan kimia. Senyawa katalis sebagai salah satu unsur terpenting dalam proses sintesis, baik organik maupun anorganik akan sangat menarik untuk diteliti dan dimodifikasi, sehingga efisiensi dan aktifitas penggunaannya dapat ditingkatkan serta efek samping yang ditimbulkan ke lingkungan dapat ditekan seminimal mungkin. Pemanfaatan katalis dalam industri kimia memainkan peranan yang sangat krusial, karena aplikasinya yang sangat luas dalam industri, sehingga katalis memiliki berbagai macam bentuk, yaitu katalis heterogen dalam bentuk padatan berpori dan katalis homogen. Riset tentang katalis saat ini sangatlah penting dalam proses kimia modern, teknologi bahan bakar dan juga pada proses pembuatan biodiesel.<sup>2</sup>

Senyawa logam transisi telah banyak dipelajari sebagai katalis homogen dan heterogen dalam beberapa reaksi organik.<sup>3</sup> Pada katalis homogen, terdapat masalah utama, yaitu sulitnya memisahkan katalis dari produk sehingga tidak dapat dipakai ulang dan akumulasi logam transisi yang bersifat toksik sehingga dapat mencemari lingkungan.<sup>4</sup> Usaha alternatif yang terus dikembangkan terkait nilai ekonomi dan isu lingkungan dari katalis homogen ini adalah mengambobilisasinya pada suatu material *support*, sehingga dihasilkan suatu

3. Apakah konsentrasi katalis teramobilisasi, kecepatan pengadukan dan lama pengadukan mempengaruhi rendemen metil ester
4. Berapakah kondisi optimum katalis (variasi konsentrasi katalis, variasi kecepatan pengadukan dan variasi lama pengadukan) sehingga didapatkan metil ester dalam jumlah yang lebih banyak

### 1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan perumusan masalah di atas maka penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengamobilisasi kompleks kobal(II) asetonitril pada permukaan silika modifikasi.
2. Memperoleh pengetahuan tentang kondisi optimal katalis monometal Co untuk menghasilkan biodiesel dalam jumlah maksimal
3. Mengetahui pengaruh dari konsentrasi katalis, kecepatan pengadukan, dan lama pengadukan terhadap rendemen metil ester dan mengetahui kondisi optimumnya sehingga didapatkan metil ester yang lebih banyak

### 1.4. Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan nantinya dapat dijadikan sebagai suatu landasan teori yang kuat untuk mengembangkan berbagai penelitian mengenai katalis kompleks logam transisi deret pertama yang *disupport* pada silika modifikasi yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel sebagai bahan bakar alternatif, sebagai solusi untuk mengatasi krisis energi bahan bakar di Indonesia.

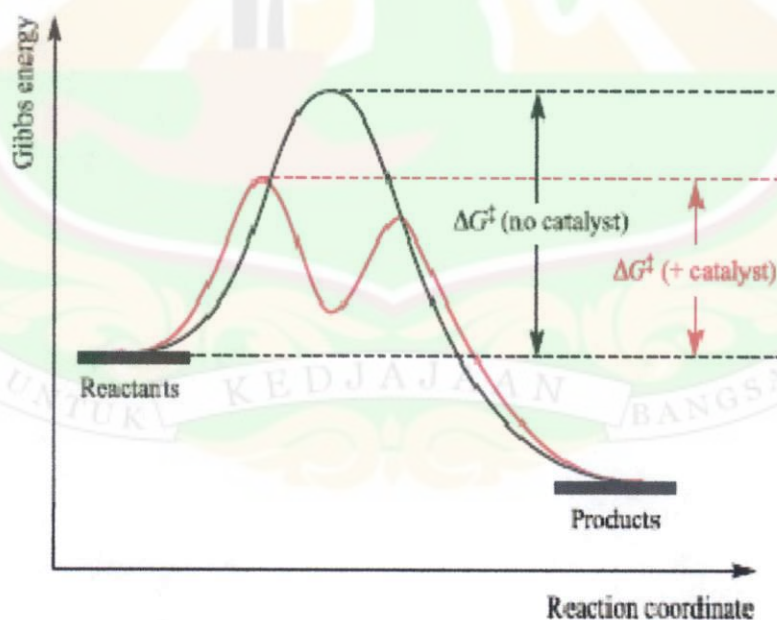


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis

Katalis adalah suatu senyawa kimia yang dapat mengarahkan sekaligus meningkatkan kinetika suatu reaksi (jika reaksi tersebut secara termodinamika memungkinkan terjadi). Namun senyawa tersebut (katalis) tidak mengalami perubahan kimiawi diakhir reaksi, dan tidak mengubah kedudukan kesetimbangan kimia dari reaksi. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat atau memungkinkan reaksi pada suhu lebih rendah akibat perubahan yang dipicunya terhadap pereaksi. Katalis menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Katalis mengurangi energi yang dibutuhkan untuk berlangsungnya reaksi. Selain itu ada juga yang berfungsi sebagai penyedia permukaan untuk memperlemah ikatan substrat. Dengan demikian pada akhir reaksi, katalis tidak bergabung dengan senyawa hasil reaksi.<sup>7</sup>



**Gambar 1.** Bagan reaksi yang menggunakan katalis dan tanpa katalis



Faktor yang diperhatikan dalam pemilihan katalis:

1. Selektifitas

Kemampuan katalis untuk memberikan produk reaksi yang diinginkan (dalam jumlah tinggi) dari sekian banyak produk yang mungkin dihasilkan. Produk yang diinginkan disebut sebagai *yield* sedangkan banyaknya bahan baku yang berhasil diubah menjadi produk disebut sebagai *konversi*

2. Stabilitas

Kemampuan sebuah katalis untuk menjaga aktifitas, produktifitas dan selektifitasnya dalam jangka waktu tertentu. Kestabilan katalis dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti pemanasan, dekomposisi dan *poisoning*.

3. Aktifitas

Kemampuan katalis untuk mengubah bahan baku menjadi produk yang diinginkan. Untuk melihat aktifitas katalitik dari katalis dapat diketahui dari TOF (*Turnover Frequency*) dan TON (*Turnover Number*).

4. *Yield*

Jumlah produk yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang terkonsumsi

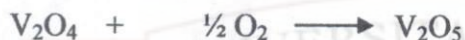
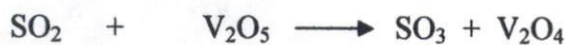
5. Kemampuan Regenerasi

Proses mengembalikan aktifitas dan selektifitas katalis seperti semula

Dalam pengaplikasiannya, aktifitas katalis dipengaruhi oleh tekanan atmosfer, kecepatan pengadukan, cara penambahan substrat, lamanya reaksi, dan temperatur.<sup>10</sup> Berdasarkan fasanya, katalis digolongkan menjadi katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang fasanya sama dengan fasa reaksinya, sehingga daya katalitiknya lebih kuat dibandingkan katalis heterogen. Sulitnya memisahkan katalis dari sistem reaksinya menjadi kelemahan dari katalis homogen. Adapun katalis heterogen adalah katalis yang fasanya berbeda dengan fasa reaksinya. Katalis heterogen relatif kurang reaktif dikarenakan heterogenitas permukaannya. Namun, keunggulan yang dimilikinya seperti kemudahan untuk dipisahkan dari sistem reaksinya dan relatif stabil

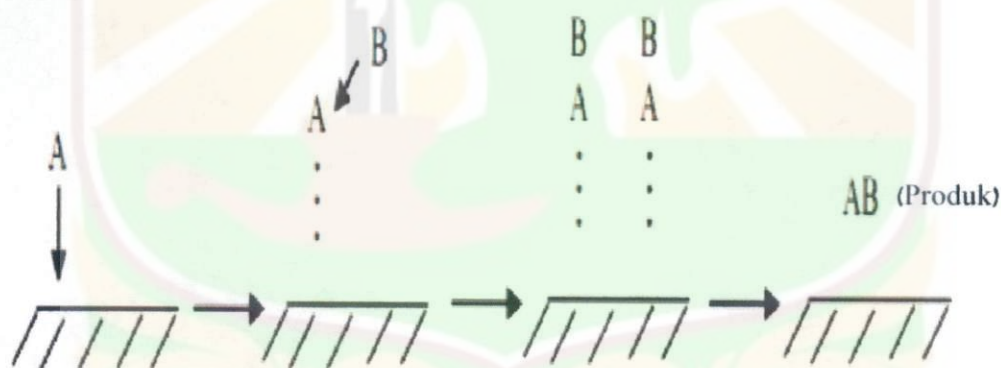
terhadap perlakuan panas membuat katalis heterogen lebih disukai dalam berbagai proses industri.<sup>11</sup>

Contoh reaksi katalis heterogen dapat dilihat pada Contact Process dalam produksi asam sulfurik, sulfur dioksida sebagai bahan awal dikonversi menjadi sulfur trioksida. Reaksi ini berlangsung dengan bantuan Vanadium (V) Oksida ( $V_2O_5$ ) sebagai katalis.



Secara umum mekanisme reaksi katalisis heterogen adalah sebagai berikut:

1. Difusi molekul reaktan ke atas permukaan katalis
2. Adsorpsi reaktan pada permukaan katalis
3. Reaksi reaktan dalam lapisan teradsorpsi pada permukaan katalis
4. Desorpsi produk reaksi dari permukaan katalis<sup>12</sup>



Gambar 2. Mekanisme reaksi katalis heterogen

## 2.2. Senyawa Logam Transisi Sebagai Katalis

Studi mengenai senyawa kompleks logam transisi menjadi sangat menarik terkait sifat kimianya yang dapat diaplikasikan sebagai katalis. Sifat-sifat logam pusat seperti muatan, tingkatan oksidasi, pada kasus logam, dapat mengadsorpsi substansi yang lain pada permukaan logam dan mengaktivasi substansi tersebut selama proses berlangsung, konfigurasi elektron dan geometrinya akan memberikan pengaruh pada reaktivitas senyawa kompleks tersebut.



Katalis senyawa kompleks logam transisi dengan rumus umum  $[M(L)_n]_x[A]_y$  dimana M adalah ion logam pusat, L adalah ligan lemah dan A adalah anion lawan berdaya koordinasi lemah atau sama sekali non koordinasi, beberapa diantaranya telah diaplikasikan sebagai katalis dalam reaksi kimia organik. Reaktifitas senyawa kompleks logam transisi ini sebagai katalis muncul disebabkan oleh karena dua hal. Pertama, ligan lemah yang terikat pada ion logam pusat dapat dengan mudah disubsitusi atau digantikan kedudukannya oleh substrat. Kedua, anion lawan yang berdaya koordinasi lemah atau sama sekali non koordinasi yang merupakan suatu asam lewis kuat, dapat meningkatkan keasaman lewis dari logam pusat. Keasaman diperlukan untuk menarik substrat agar terikat ke pusat aktif logam.<sup>7</sup>

### 2.3. Kobal (II) klorida

Kobal (Co) sudah digunakan dalam beberapa tahun ini sebagai pigment (biru) pada kaca dan porselen. Logam ini sudah dihasilkan melalui skala industri pada abad ke- 20. Kobal terdapat pada makhluk hidup dalam vitamin B<sub>12</sub> (kompleks dari kobal (III) yang mana kobal berikatan oktahedral dengan atom nitrogen dan atom C dari gugus CN-). Pada biji besi, kobal ditemukan bersamaan dengan sulfur atau arsen, dan logam-logam lain, umumnya dengan logam Fe.<sup>13</sup>

Logam kobal berwarna perak kebiru-biruan, memiliki sifat ferromagnetik, dan memiliki lebih dari satu bentuk kristal, dan biasanya digunakan sebagai alloy. Sifat kimia dari Kobal hampir sama dengan Fe, ketika dipanaskan akan membentuk oksida, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dan CoO, dan kelarutannya rendah pada asam. Dengan halogen, biasanya kobal membentuk Co (II) kecuali dengan fluorin, akan membentuk Co(III) fluorida.<sup>7</sup>

Kobal memiliki bilangan oksidasi yang umumnya +2 dan +3, salah satu kobal dengan bilangan oksidasi (II) adalah garam kobal (II) klorida. Anhidrat Kobal (II) klorida berwarna biru langit (Gambar 3.a), dan padatnya memiliki struktur koordinasi oktahedral, dan garam hidrat CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O memiliki warna ungu pekat (Gambar 3.b), yang terdiri dari molekul *trans*-[CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] dan dua molekul air. Ion kobal(III) adalah tidak stabil, namun kompleks-kompleksnya bersifat stabil, baik dalam larutan maupun dalam bentuk kering. Komplek-



komplek kobal(II) dapat dioksidasikan dengan mudah menjadi kompleks-komplek kobal(III).<sup>14</sup>



**Gambar 3.** (a) Kobal(II) klorida Anhidrat ; (b) Kobal(II) klorida Heksahidrat

Kobal (II) klorida digunakan pada beberapa aplikasi, seperti digunakan sebagai higrometer, indikator temperatur pada penggilingan, pewarna pada kaca, electroplating, sebagai katalis pada reaksi Grignard, dan karena sifatnya yang mudah mengalami reaksi hidrasi-dehidrasi, kobal(II) klorida juga dimanfaatkan sebagai indikator kelembapan pada penyerap debu.<sup>14</sup>

Dalam penelitian ini digunakan bahan dasar senyawa hidrat kobal(II) klorida heksahidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Hidrat yang terdapat pada starting material ini terlebih dahulu harus diuapkan, sehingga molekul air nantinya tidak mempengaruhi kompleks yang terbentuk. Hal ini disebabkan kemampuan molekul air sebagai pendonor elektron terhadap atom pusat, yang tidak diharapkan. Pada suhu  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  diketahui bahwa molekul hidrat akan terlepas, sehingga didapatkan hanya  $\text{CoCl}_2$ .

#### 2.4. Aktivasi Permukaan Silika

Jumlah gugus  $>\text{Si-OH}$  (silanol) yang dimiliki silika pada permukaan silika sangat berperan dalam menentukan kapasitas adsorpsi terhadap katalis yang akan diamobilisasi. jumlah gugus  $>\text{Si-OH}$  persatuan luas permukaan (dalam  $\text{nm}^{-2}$ ) yang dilambangkan dengan  $\alpha_{\text{OH}}$  dari silika induk. Nilai ini dapat ditentukan secara teoritis berdasarkan pengaruh temperatur pemanasan silika. Modifikasi silika terhadap gugus silanol dengan Basa Brønsted-Lowry dan Asam Lewis yang dilakukan bertujuan untuk membentuk interaksi elektrostatik antara silika dengan kompleks.<sup>7</sup>

Pemanasan silika induk dilakukan pada temperatur 200 °C , sehingga nilai  $\alpha_{OH}$  adalah 4,60 nm<sup>-2</sup>. Karena pada suhu 200°C, merupakan suhu dimana semua air pada permukaan silika telah terhidrasi atau pada suhu ini terjadi pelepasan gugus OH pada silanol yang terkecil.

**Tabel I.** Pengaruh temperatur pemanasan terhadap  $\alpha_{OH}$  silika

Temperatur Pemanasan ( °C )	Jumlah $\alpha_{OH}$ ( nm <sup>2</sup> )
180 – 200	4,60
300	3,55
400	2,35
500	1,80
600	1,50
700	1,15
800	0,70
900	0,40
1000	0,25
1100	< 0,15

## 2.5. Modifikasi atau Fungsionalisasi Support Silika

Katalis heterogen umumnya disintesis menggunakan ion logam transisi. Ion logam tersebut diamobilisasi pada molekul organik atau anorganik melalui interaksi pertukaran ion (*ion-exchange*), koordinasi, ikatan kovalen, dll. Contohnya, bentuk kompleks dari kobal(II) dapat diamobilisasi pada silika yang telah diubah melalui proses kimia. Karena itu, konfigurasi kimia dari support menentukan aktifitas dari ion logam.<sup>15</sup>

Dari penelitian yang telah dipublikasikan,<sup>16</sup> amobilisasi kation logam pusat pada material support, baik MCM-41 ataupun P4VP menurunkan reaktifitas katalis teramobilisasi, terlebih setelah dipakai ulang untuk beberapa kali reaksi. Interaksi antara katalis dan support yang terjadi secara kovalen menyebabkan substrat akan lebih sukar untuk masuk pada pusat aktif katalis, akibatnya kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan akan berkurang pada katalis yang menggunakan support anorganik. Keuntungan support anorganik antara lain :



1. Selektifitasnya baik
2. Tidak terjadi *swelling*
3. Penyerapan ion logam yang cepat
4. Stabilitas mekaniknya baik

Pengikatan kompleks logam dengan support anorganik secara langsung sangat sulit dilakukan karena sifat inert dari permukaan silika. Namun, pengikatan ini dapat dilakukan dengan terlebih dahulu memodifikasi permukaan silika.

Pemilihan silika gel sebagai media interaksi permukaan adalah karena :

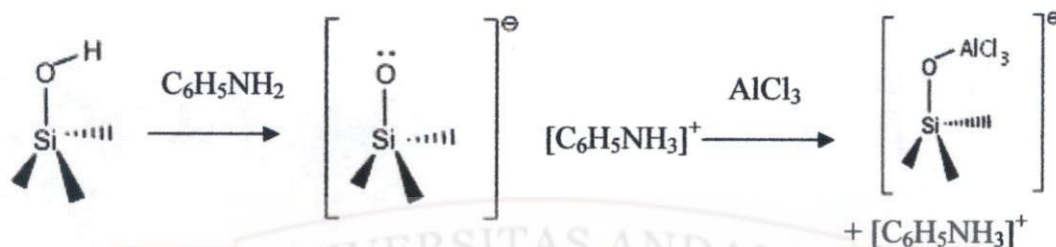
1. Luas permukaan spesifik dengan komposisi yang konstan sehingga baik untuk adsorpsi dan pertukaran ion
2. Karakteristik pertukaran massa yang baik
3. Tidak terjadi *swelling*
4. Ketahanan yang baik terhadap pelarut organik
5. Ketahanan termalnya baik
6. Volume pori spesifik
7. Distribusi ukuran pori

Suatu pendekatan lain yang kelihatannya lebih menjanjikan adalah dengan memperkenalkan silika permukaan menggunakan asam Lewis, sehingga kation logam pusat tidak berikatan dengan permukaan silika melainkan hanya sebatas interaksi kation-anion. Dengan memodifikasi ini diharapkan dapat diperoleh suatu *support* silika yang lebih stabil dalam mengamobilisasi katalis senyawa kompleks tanpa kehilangan ligananya. Selektifitas dari permukaan silika yang dimodifikasi dengan kompleks ion logam tergantung pada beberapa faktor, seperti ukuran dari modifier, aktifitas molekul yang diamobilisasi, dan karakteristik asam-basa kuat-lemah.<sup>15</sup>

Pada penelitian ini, untuk memfungsionalisasi permukaan silika tersebut dapat dilakukan dengan cara mereaksikan permukaan silika terlebih dahulu



dengan suatu basa Brønsted, seperti anilin, kemudian diintroduksi dengan asam Lewis  $\text{AlCl}_3$ , sehingga terbentuklah suatu silika permukaan terfungsionalisasi.



Gambar 4. Fungsionalisasi permukaan silika dengan anilin dan  $\text{AlCl}_3$

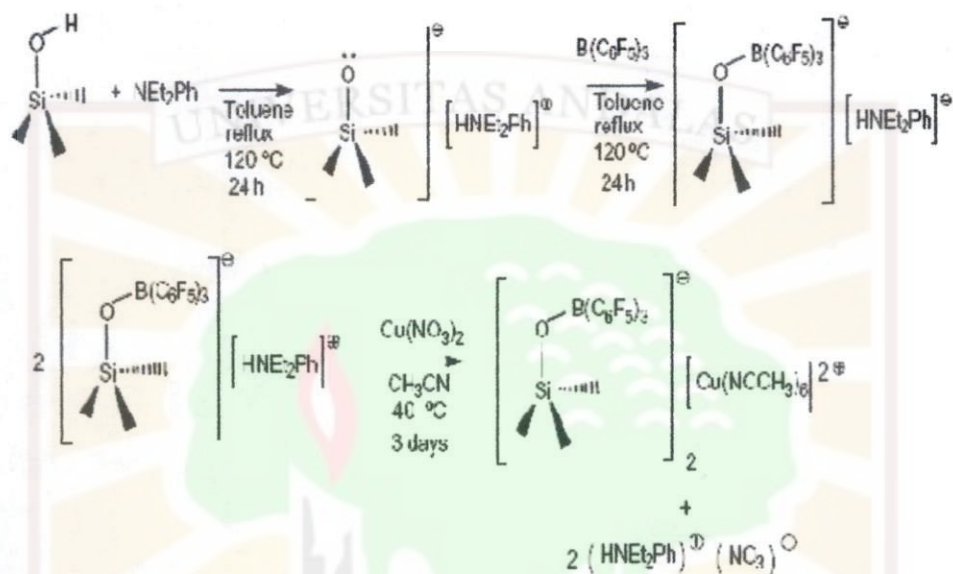
## 2.6. Amobilisasi Katalis Senyawa Kompleks Logam Transisi pada Material Support

Proses Amobilisasi katalis homogen pada suatu material support dikenal dengan istilah heterogenisasi atau grafting, sehingga terbentuk suatu sistem katalis yang tidak larut dalam fasa reaksinya. Amobilisasi katalis senyawa kompleks logam transisi pada suatu material support menjadi penelitian yang sangat menarik dalam dunia katalis terkait berbagai keunggulan yang dimilikinya.<sup>4</sup>

Material katalis teramobilisasi memiliki beberapa keunggulan jika ditinjau dari segi ekonomi dan isu lingkungan. Pertama, material katalis teramobilisasi akan membentuk suatu sistem tak larut (heterogen) dengan fasa reaksinya, sehingga proses pemisahan antara katalis dan produk mudah dilakukan, contohnya dengan cara filtrasi sehingga katalis tersebut dapat di *recovery* dan digunakan kembali. Kedua, material katalis teramobilisasi dapat dipakai ulang (*recyclability*) untuk beberapa kali ulang reaksi. Ketiga, akumulasi logam-logam transisi dan ligan organik yang bersifat toksik ke lingkungan sekitar dapat dikurangi. Lebih lanjut lagi, katalis heterogen ini umumnya memiliki tingkat selektifitas yang baik dan proses sintesisnya relatif mudah karena dalam pengerjaannya tidak memerlukan suhu yang tinggi, dan media reaksi/pelarutnya tidak bersifat toksik.<sup>17</sup>

Secara umum, material support yang digunakan untuk amobilisasi katalis terdiri dari dua kelas material, yaitu support anorganik dan support organik. Beberapa support anorganik yang lazim digunakan adalah material mesopori

seperti zeolit, silika, MCM-41 dan MCM-48. Penggunaan material tersebut sebagai support dimotivasi oleh beberapa keunggulan yang dimilikinya, seperti keseragaman dan ukuran pori serta luas permukaan yang dimilikinya, sehingga sangat memungkinkan bagi katalis dapat berinteraksi pada permukaan support tersebut. Sedangkan support organik yang digunakan adalah poli(4-vinil piridin).<sup>18</sup>



**Gambar 5.** Tahapan amobilisasi katalis pada permukaan support

Keunggulan dari support anorganik antara lain selektivitas yang bagus, permukaan yang rata, kemampuan menyerap ion-ion logam dengan cepat, dan stabilitas mekanik yang baik. Amobilisasi dari katalis homogen dilakukan pada material support berpori, sehingga terjadi interaksi yang memungkinkan katalis berubah menjadi fasa heterogen. Beberapa cara yang sering dilakukan dalam mengimmobilisasi, antara lain :

1. Pertukaran ion,
2. Fisisorpsi,
3. Pengikatan secara kovalen,
4. Enkapsulasi, dan
5. Penggabungan kedalam kerangka material support.

Dari berbagai penelitian yang telah dilakukan, immobilisasi katalis homogen pada support selalu memberikan pengaruh yang signifikan pada



kereaktifan dan selektivitas dari katalis terimmobilisasi tersebut jika dibandingkan dengan fasa homogenya. Beberapa peneliti telah mengimmobilisasi senyawa kompleks Co(salen) pada support MCM-41 yang telah dimodifikasi. Katalis yang telah terimmobilisasi tersebut diaplikasikan untuk reaksi oksidasi dari olefin.<sup>19</sup>

## 2.7. Biodiesel

Meningkatnya kebutuhan akan energi dan terbatasnya ketersediaan bahan bakar fosil, mendorong untuk mencari bahan bakar alternatif. Salah satu bahan bakar alternatif yang sedang dikembangkan adalah Biodiesel. Biodiesel merupakan salah satu biofuel yang bahan bakunya berasal dari biomassa. Memiliki sifat menyerupai minyak diesel/solar. Bahan bakar ini ramah lingkungan karena menghasilkan emisi gas buang yang jauh lebih baik dibandingkan dengan diesel/solar, yaitu bebas sulfur, bilangan asap (smoke number) yang rendah, pembakaran lebih sempurna, memiliki sifat pelumasan terhadap piston mesin dan dapat terurai (biodegradable) sehingga tidak beracun.<sup>1,20</sup>

Biodiesel memiliki beberapa keuntungan sebagai bahan bakar alternatif :

1. Merupakan bahan bakar tambahan yang telah diakui oleh EPA (Environmental protection agency) dan California Air Resources Board (CARB) terutama, karena tidak mengandung sulfur dan hidrokarbon aromatik..
2. Dapat meningkatkan *performance* pembakaran mesin kendaraan dan juga dapat mengurangi polusi dari emisi kendaraan bermotor.
3. Merupakan bahan bakar *renewable* (dapat diperbaharui)
4. Ramah lingkungan dikarenakan biodiesel memiliki kecepatan dua kali lebih cepat mengalami degradasi oleh bakteri (biodegradable) dibandingkan bahan bakar petroleum. Sifat ini dikarenakan biodiesel memiliki rantai karbon yang lurus yang mengandung dua atom oksigen pada ujung rantai (mono alkil ester) dibandingkan petroleum yang mengandung ikatan rangkap (C=C), cabang, siklik, dan *cross linking chain*.

5. Dapat meningkatkan kualitas udara lokal dengan mereduksi emisi gas berbahaya, seperti karbon monoksida (CO), ozon (O<sub>3</sub>), nitrogen oksida (NOX), sulfur dioksida (SO<sub>2</sub>) dan hidrokarbon relatif lainnya, serta asap dan partikel yang dapat terhirup.
6. Dapat mengurangi polusi tanah dan melindungi kelestarian perairan sumber air minum.
7. Mempunyai flash point (titik nyala) yang lebih tinggi dari petroleum diesel sehingga lebih aman jika disimpan dan digunakan

Hasilnya, sekarang biodiesel bersaing dengan bahan bakar alternatif lainnya dan sebagai pilihan untuk mengurangi polusi udara yang diterima oleh Negara-negara maju.

## 2.8. Reaksi Transesterifikasi

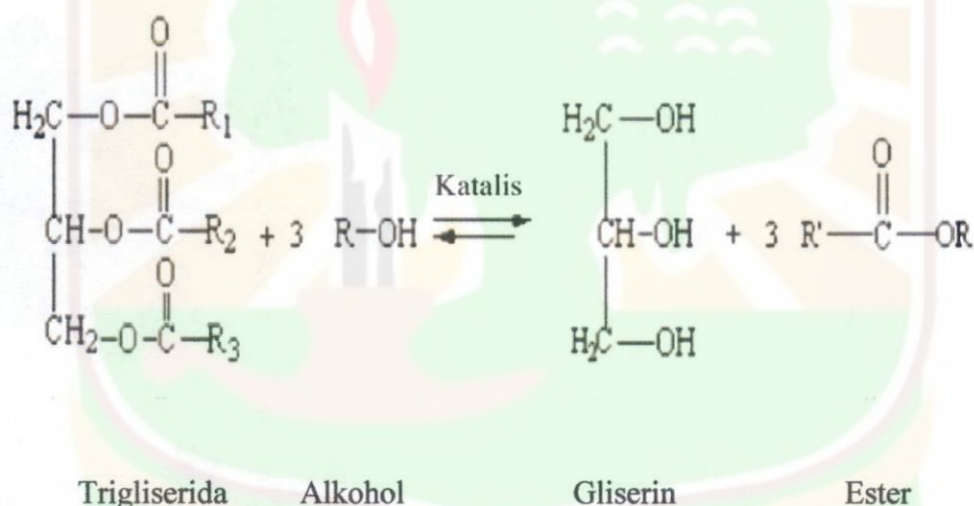
Reaksi transesterifikasi antara ester dengan alkohol dan reaksi esterifikasi langsung dari asam karboksilat dengan alkohol memainkan peranan penting dalam produksi ester organik, terutama sekali untuk beberapa produk kimia yang strategis dan dalam industri farmasi. Akan tetapi, penghilangan alkohol ataupun air lebih lanjut dari produk (metil ester) diperlukan untuk menghasilkan produk yang lebih besar.<sup>21</sup> Mengingat hari ini pentingnya menghasilkan produk kimia yang ramah lingkungan, maka dalam prakteknya, untuk meningkatkan hasil reaksi transesterifikasi, dibutuhkan beberapa kondisi, seperti :

1. Rasio campuran reaktan (ester : alkohol)
2. Tidak diperlukan proses penghilangan alkohol/air yang terbebas
3. Mudahnya pemisahan katalis dari produk
4. *Recyclability* katalis (katalis yang terpisah dari produk sebaiknya dapat dipakai ulang)
5. Kondisi reaksi

Reaksi transesterifikasi antara Trigliserida (TGs) dengan alkohol yang memiliki massa molekul yang kecil seperti metanol, merupakan reaksi sentral dalam sintesis biodiesel dari minyak & lemak. Secara komersial, reaksi ini dapat berlangsung dengan bantuan katalis basa seperti natrium alkoksida dan kalium



hidroksida<sup>1</sup>, katalis asam seperti asam sulfat dan asam klorida<sup>21</sup>, atau menggunakan katalis logam seperti alkoholat titanium atau oksida dari timah, magnesium dan seng. Semua katalis ini merupakan katalis homogen dan membutuhkan usaha yang lebih untuk memisahkan katalis dengan produk. Katalis homogen ini juga cenderung korosif dan tidak dapat dipakai ulang serta menghasilkan limbah, sehingga berdampak pada bertambahnya biaya produksi dan kerusakan lingkungan.<sup>22</sup> Penggantian katalis homogen cair dengan katalis heterogen berfasa padat sangat menguntungkan karena katalis ini menghasilkan produk yang lebih bersih dan dapat memangkas biaya produksi/sintesis. Meskipun reaksinya terjadi pada temperatur dan tekanan yang lebih tinggi dibandingkan katalis homogen, katalis heterogen cenderung lebih mudah dipisahkan dari produk.<sup>23,29</sup>



**Gambar 6.** Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel

Trigliserida bereaksi dengan alkohol membentuk ester dan gliserin. Kedua produk reaksi ini membentuk dua fasa yang mudah dipisahkan. Fasa gliserin terletak dibawah dan fasa ester alkil diatas. Ester dapat dimurnikan lebih lanjut untuk memperoleh biodiesel yang sesuai dengan standard yang telah ditetapkan, sedangkan gliserin dimurnikan sebagai produk samping pembuatan biodiesel. Gliserin merupakan senyawaan penting dalam industri. Gliserin banyak digunakan sebagai pelarut, bahan kosmetik, sabun cair, dan lain-lain.<sup>22</sup>

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilakukan pada bulan Februari sampai dengan Juli 2012 di Laboratorium Kimia Material, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang. Pengukuran sampel dengan FT-IR dan NL-PSA dilakukan di Laboratorium Instrumen Kimia, FMIPA UNAND, Padang. Pengukuran dengan AAS dilakukan di Laboratorium Air, Jurusan Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik UNAND, Padang. Untuk pengukuran GC-MS dilakukan di Laboratorium Kesehatan (LABKES) Gunung Pangilun, Padang.

#### **3.2 Alat dan Bahan**

##### **3.2.1 Alat**

Peralatan yang digunakan diantaranya adalah beberapa peralatan gelas, *hotplate stirrer*, *rotary evaporator*, timbangan, oven, furnace, corong Büchner, corong pisah dan desikator. Sedangkan instrumen yang digunakan adalah Spektrofotometer Infrared (FTIR Perkin Elmer 1600 Series), Atomic Absorption Spectrophotometer (Younglin 8020 AAS), Nano Laser Particle Size Analyzer (NL-PSA Fritsch Analysette 22 Wet Dispersion Unit Nano Tec Plus), Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Shimadzu GC-MS QP 2010).

##### **3.2.2 Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan adalah silika gel, anilin ( $C_6H_5NH_2$ ), aluminium klorida ( $AlCl_3$ ), kobal(II) klorida heksahidrat ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), asetonitril ( $CH_3CN$ ), toluen ( $C_6H_5CH_3$ ) semuanya keluaran Merck, metanol ( $CH_3OH$ ) dalam keadaan murni (p.a), sampel minyak goreng (Tropical), akuades dan kertas saring whatman 41.



### 3.3 Prosedur Percobaan

#### 3.3.1 Sintesis Support Silika

Sebanyak 20 g silika gel yang telah ditentukan jumlah gugus silanolnya dipanaskan pada suhu  $200^{\circ}\text{C}$  selama 1 jam. Kemudian silika teraktivasi tersebut dicampurkan dengan 2,2 mL larutan anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  dalam 50 mL pelarut toluen, dengan mengatur rasio molar  $>\text{Si-OH} : \text{N}$  dari anilin (1 : 1,2) (Lampiran 7). Suspensi distirrer pada temperatur ruang selama 24 jam dan kedalam suspensi tersebut ditambahkan 3,2 g aluminium klorida ( $\text{AlCl}_3$ ) dengan perbandingan molar  $>\text{Si-OH} : \text{Al}$  dari aluminium klorida (1 : 1,2), dan proses *stirring* dilanjutkan lagi selama 24 jam. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring dengan corong Büchner dengan bantuan pompa vakum, endapan yang terbentuk dicuci dengan toluen sebanyak empat kali dan disimpan dalam desikator dikeringkan dengan *rotary evaporator* dan disimpan dalam desikator. Support ini diberi nama  $\text{SiO}[\text{AlCl}_3]$  dan selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan FT-IR.

#### 3.3.2 Sintesis Katalis Teramobilisasi

Sebanyak 20 g  $\text{SiO}[\text{AlCl}_3]$  direaksikan dengan 50 mL larutan asetonitril dan  $\text{CoCl}_2$  anhidrat dengan perbandingan molar  $\text{CoCl}_2 : >\text{Si-OH} = 1,2 : 1$  (Lampiran 7). Campuran distirrer selama 24 jam. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring dan katalis yang berupa fasa padat dicuci dengan asetonitril sebanyak empat kali dengan *rotary evaporator*. Katalis yang terbentuk diberi nama  $\text{SiO}[\text{AlCl}_3]\text{-Co-Asetonitril}$ , dan diuji keberhasilan amobilisasinya menggunakan FT-IR. Sedangkan filtrat hasil pencucian dilakukan uji *metal loading* menggunakan AAS.

#### 3.3.3 Uji Leaching

Untuk menguji kestabilan katalis apakah terjadi leaching, maka beberapa mol  $\text{SiO}[\text{AlCl}_3]\text{-Co-Asetonitril}$  dilarutkan dalam asetonitril dan distirrer selama 24 jam. Selanjutnya suspensi yang terbentuk disaring dan filtrat yang diperoleh ditentukan kadar Co menggunakan AAS.

#### 3.3.4 Optimasi Aktifitas Katalitik Katalis Teramobilisasi

Untuk menentukan kondisi optimum aktifitas katalitik dari katalis yang dihasilkan maka dilakukan dengan 3 parameter yaitu: konsentrasi katalis

terhadap minyak dan metanol, kecepatan pengadukan, dan lama pengadukan.

#### **3.3.4.1. Variasi Konsentrasi Katalis**

Variasi konsentrasi katalis terhadap minyak dan metanol (b/b) dalam pembuatan biodiesel dilakukan pada konsentrasi 0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,2%, 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1 % dan 1,25 % (b/b). Sejumlah gram katalis ditambah metanol lalu ditambahkan minyak (Lampiran 9.a), dan dilanjutkan dengan pengadukan pada kecepatan 300 rpm selama 3 jam pada temperatur 60 °C. Hasil yang terbentuk terdiri dari dua lapisan, lapisan atas berupa biodiesel dan lapisan bawah berupa gliserol. Untuk memisahkan biodiesel yang terbentuk dilakukan dengan corong pisah. Biodiesel yang telah terpisah dianalisis dengan GC-MS.

#### **3.3.4.2. Variasi Kecepatan Pengadukan**

Variasi kecepatan pengadukan (kecepatan rotor) dalam pembuatan biodiesel dilakukan pada kecepatan pengadukan 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm. Sejumlah gram katalis ditambah metanol lalu ditambahkan minyak (Lampiran 9.b), dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 3 jam pada temperatur 60 °C. Hasil yang terbentuk terdiri dari dua lapisan, lapisan atas berupa biodiesel yang terbentuk dan lapisan bawah berupa gliserol. Untuk memisahkan biodiesel yang terbentuk dilakukan dengan corong pisah. Biodiesel yang telah terpisah dianalisis dengan GC-MS.

#### **3.3.4.3. Variasi Lama Pengadukan**

Variasi lama pengadukan dilakukan dalam pembuatan biodiesel dilakukan pada waktu 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam dan 5 jam. Sejumlah gram katalis ditambah metanol lalu ditambahkan minyak (Lampiran 9c), dan dilanjutkan dengan pengadukan selama variasi waktu diatas pada temperatur 60 °C. Hasil yang terbentuk terdiri dari dua lapisan, lapisan atas berupa biodiesel yang terbentuk dan lapisan bawah berupa gliserol. Untuk memisahkan biodiesel yang terbentuk dilakukan dengan corong pisah. Biodiesel yang telah terpisah dianalisis dengan GC-MS.



## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Sintesis Support Silika

Perlakuan pertama yang dilakukan pada silika induk yaitu proses aktivasi silika, yang bertujuan untuk menghidrasi molekul air yang ada pada permukaan silika dan membuka pori serta memperluas permukaan silika itu. Penambahan toluen berfungsi sebagai pelarut organik bagi anilin. Anilin sendiri berfungsi sebagai Basa Brønsted, yaitu suatu spesies yang mempunyai kemampuan sebagai akseptor proton ( $H^+$ ). Kemampuan menerima proton yang bersumber dari gugus silanol  $>Si-OH$ , mengakibatkan silika bermuatan negatif  $[Si-O]^-$ , disamping itu anilin juga berfungsi sebagai pereaksi pembatas, sehingga diharapkan semua ion  $H^+$  gugus silanol ( $>Si-OH$ ), terkonversi secara sempurna dan dapat ditangkap oleh anilin.

Penambahan Asam Lewis, dalam hal ini  $AlCl_3$ , dapat meningkatkan keasaman ion kompleks, sehingga kation logam pusat tidak berikatan langsung dengan silika, melainkan hanya sebatas interaksi kation-anion, sehingga diharapkan substrat lebih mudah masuk ke pusat aktif katalis. Selain itu mengakibatkan terikatnya  $AlCl_3$  pada  $[Si-O]^-$  secara elektrostatis. Sehingga didapatkan material support modifikasi yang diberi nama  $SiO-[AlCl_3]^-$  dengan warna coklat kekuningan (Tabel II). Tujuan pencucian menggunakan toluen yaitu untuk melarutkan senyawa-senyawa organik yang terdapat pada suspensi.

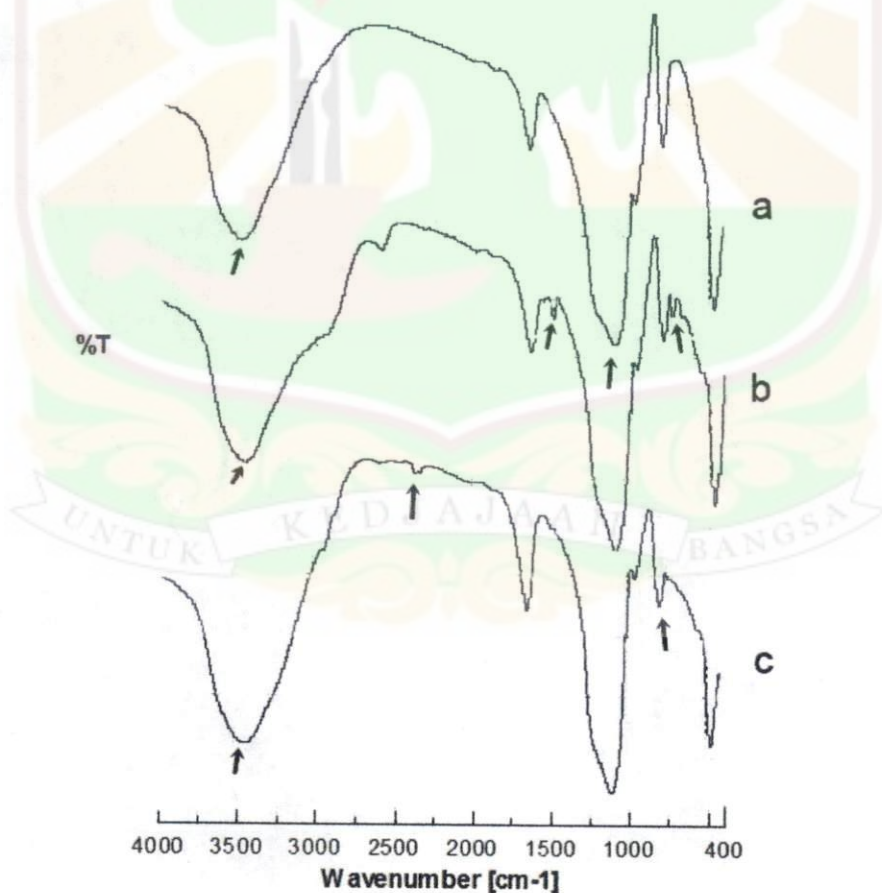
#### 4.2. Sintesis Katalis Teramobilisasi

Pembuatan katalis teramobilisasi diawali dengan menguapkan semua hidrat dari *starting material* yang digunakan, yaitu  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . *Starting material* anhidrat beserta support silika modifikasi kemudian dilarutkan didalam asetonitril yang berfungsi sebagai pelarut, yang juga berfungsi sebagai sumber ligan, sehingga asetonitril dikenal sebagai *solvent ligated*.

Suspensi ini selanjutnya disaring menggunakan kertas saring Whatman, dan dicuci menggunakan asetonitril. Tujuan pencucian menggunakan asetonitril adalah untuk menghindari hilangnya ligan-ligan yang terkoordinasi pada atom

modifikasi (selanjutnya disebut sebagai amobilat) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7.

Berdasarkan spektra FT-IR, pita serapan utama yang menunjukkan gugus fungsi pada silika (Gambar 7.a) adalah pada angka gelombang  $3464\text{ cm}^{-1}$ .<sup>25</sup> Pita ini merupakan pita serapan spesifik dari silika untuk *-O-H stretching* dari gugus silanol (Si-OH) permukaan. Dengan demikian, dalam silika terdapat gugus hidroksil dalam jumlah kecil yang menunjukkan ikatan Si-OH atau gugus silanol. Pita pada  $1641\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan adanya vibrasi dari H-O-H *bending* yang berasal dari molekul air terserap selama proses pengerjaan.<sup>25</sup> Pita serapan selanjutnya yang menyatakan gugus fungsi silika yaitu pada angka gelombang  $1096\text{ cm}^{-1}$ .<sup>25</sup> Pita serapan ini menunjukkan adanya *asymmetric stretching* dari gugus siloksan, Si-O-Si. Selain kedua pita serapan di atas, gugus silika juga diperkuat dengan adanya ikatan Si-O pada angka gelombang  $464\text{ cm}^{-1}$  dan  $797\text{ cm}^{-1}$ , yang timbul akibat deformasi ikatan Si-O pada Si-O<sub>4</sub>.<sup>15</sup>



**Gambar 7.** Spektra FT-IR dari (a) silika induk, (b) silika modifikasi, (c) amobilat



Selanjutnya, untuk menganalisis keberhasilan proses modifikasi silika (Gambar 7.b), dapat ditandai dengan muncul serta terjadinya pergeseran pita serapan. Keberhasilan proses pembentukan silika modifikasi ditunjukkan dengan munculnya pita serapan pada  $1501\text{ cm}^{-1}$  yang mengindikasikan adanya *stretching* C-N aromatis dari molekul anilin.<sup>1</sup> Jika dibandingkan dengan spektrum silika induk, puncak pada angka gelombang  $1501\text{ cm}^{-1}$ , tidak terdeteksi pada spektrum silika induk. Puncak serapan *stretching* C-N aromatis dari molekul anilin ini dapat mengasumsikan bahwa anilin berpartisipasi sebagai Basa Brønsted untuk mengaktifkan spesies silanol permukaan pada silika modifikasi.<sup>7</sup> Data serapan anilin diatas diperkuat dengan munculnya pita serapan pada angka gelombang  $742\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi  $\text{-NH}_2$  *wagging* dari molekul induk, pita serapan ini menandakan bahwa anilin tidak terikat secara kimia pada support silika, namun hanya sebatas interaksi fisika yang lemah.<sup>25</sup> Interaksi fisika ini sangat dibutuhkan oleh anilin, karena fungsi anilin yang hanya berperan sebagai penarik proton ( Basa Brønsted ) dan jika terjadi interaksi secara kimiawi, maka akan mengganggu proses masuknya asam lewis pada support silika.

Pita serapan yang menandakan keberhasilan masuknya asam lewis pada support silika adalah dengan adanya pita serapan dengan intensitas lemah pada daerah  $968\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya ikatan antara Si-O dengan logam, Si-O-Al dari  $\text{AlCl}_3$ .<sup>15</sup> Sehingga dapat diasumsikan bahwa  $\text{AlCl}_3$  telah terikat pada  $[\text{Si-O}]^-$  secara elektrostatik (interaksi kation-anion). Dan pita serapan yang memperkuat adanya ikatan antara  $\text{AlCl}_3$  dengan  $[\text{Si-O}]^-$  adalah pada daerah sidik jari,  $406\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan spesifik terhadap halida, yaitu *stretching* C-Cl yang berasal dari Asam Lewis,  $\text{AlCl}_3$ .

Keberhasilan proses amobilisasi kompleks logam Co(II)-Asetonitril (Gambar 7.c) ditandai dengan munculnya pita serapan pada  $2360\text{ cm}^{-1}$ , yang menunjukkan vibrasi *stretching* CN dari  $\text{CH}_3\text{CN}$  terikat pada atom logam pusat, dimana telah mengalami pergeseran pita serapan dari vibrasi *stretching*  $\text{CH}_3\text{CN}$  bebas. Vibrasi dari  $\text{CH}_3\text{CN}$  bebas itu sendiri berada pada pita serapan  $2250\text{-}2293\text{ cm}^{-1}$ .<sup>4,5,7,15,27</sup> Pergeseran pita serapan ke angka gelombang yang lebih besar disebabkan oleh adanya koordinasi asetonitril sebagai ligan pada ion pusat Co(II).

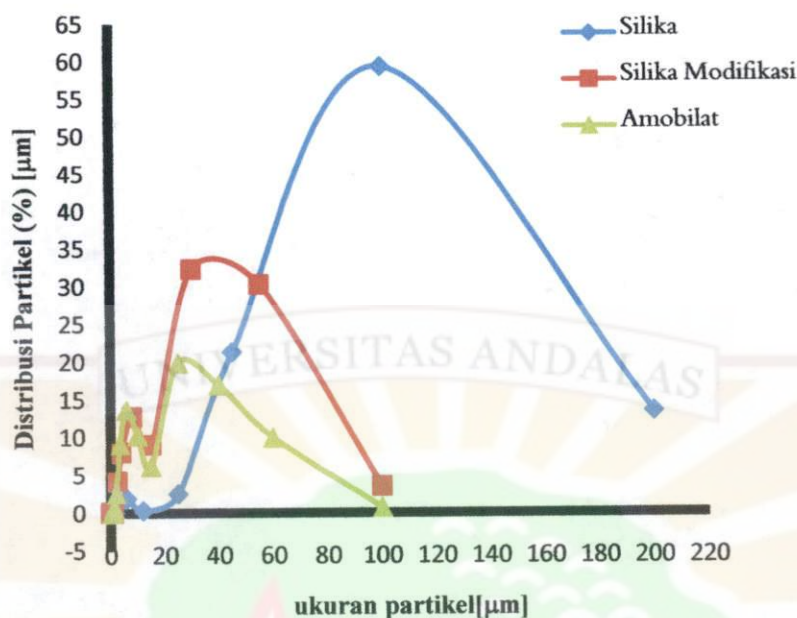
Pita serapan selanjutnya yang menandakan keberhasilan proses amobilisasi kompleks pada support silika modifikasi, ditandai dengan berkurangnya intensitas pita serapan pada daerah  $797\text{ cm}^{-1}$  yang berasal dari Si-OH *bending*.<sup>25</sup> Penurunan intensitas dari Si-OH *bending* mengindikasikan bahwa telah terjadi interaksi permukaan gugus silanol dengan kompleks kobal(II)-asetonitril. Selain itu, hilangnya puncak pada daerah  $742\text{ cm}^{-1}$  dari ion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  menandakan bahwa telah terjadi pertukaran ion, dan berinteraksi dengan anion yang terlarut saat pencucian dilakukan.<sup>7</sup>

#### 4.4. Hasil Analisis *Nano Laser-Particle Size Analyzer* (NL-PSA)

Analisis menggunakan *Nano Laser-Particle Size Analyzer* (NL-PSA) bertujuan untuk menentukan ukuran dan distribusi ukuran partikel. Dari Gambar 8, dapat diamati distribusi ukuran partikel dan ukuran partikel dari silika, silika modifikasi dan katalis Co(II)-Asetonitril (amobilat). Dimana distribusi ukuran partikel dari silika berada pada range yang lebar ( $0,1\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ ) yang mengindikasikan bahwa silika bersifat amorf. Dimana ukuran partikel dominannya adalah pada  $100\text{ }\mu\text{m}$ .

Jika dibandingkan dengan silika induk, ukuran partikel dari silika modifikasi yang dominan berada pada angka  $30\text{ }\mu\text{m}$ , dapat dilihat bahwa ukurannya lebih kecil dibandingkan dengan silika induk. Ini terjadi karena adanya pengaruh penambahan modifier ( $\text{AlCl}_3$ ), sehingga terjadi gaya tolakan antara aluminium triklorida di permukaan silika dan dapat memecah ukuran partikel sehingga ukurannya partikel semakin kecil. Disamping ukuran partikel dominannya yang mengecil, distribusi ukuran partikel dari silika modifikasi ini juga mengecil, dengan range  $0,1\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ .





**Gambar 8.** Grafik NL-PSA dari Silika, Silika Modifikasi dan Amobilat

Pada Gambar 8 ini, juga dapat diamati ukuran dan distribusi ukuran partikel dari amobilat/katalis yang terbentuk. Distribusi ukuran partikel dari katalis yang terbentuk berada pada range 0,5-100 mm. Ukuran partikel dominan dari katalis Co(II)-asetonitril yaitu 25  $\mu\text{m}$ . Ukuran partikel ini lebih kecil jika dibandingkan dengan silika modifikasi. Ukuran yang lebih kecil untuk amobilat yang dihasilkan ini disebabkan oleh adanya interaksi gaya tolakan yang terjadi antara senyawa kompleks pada permukaan support silika modifikasi sehingga memecah partikel.<sup>7</sup> Dengan dihasilkannya amobilat dengan ukuran partikel yang lebih kecil ini, maka akan sangat menguntungkan jika digunakan sebagai katalis, karena dengan semakin kecilnya ukuran partikel maka akan memperbesar luas permukaan spesifik sehingga dapat mempengaruhi kecepatan reaksi.<sup>27</sup>

#### 4.5. Uji *Leaching* dan Penentuan Kadar Logam (*metal loading*)

##### Menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometer*)

*Leaching* adalah suatu proses lepasnya ion logam ke pelarut. Jadi salah satu tujuan dilakukannya uji *leaching* yaitu melihat kestabilan dari atom/ion pusat bertahan pada suatu support. Semakin sedikit ion logam yang lepas ke pelarut, maka semakin stabil kompleks tersebut teramobilisasi pada support.

Karakterisasi menggunakan AAS bertujuan untuk menentukan kadar Co dalam amobilat sebelum dan sesudah uji stabilitas. Sebelum dilakukan uji stabilitas maka banyaknya kadar Co yang dapat berikatan dengan support disebut dengan *metal loading*. Sedangkan setelah dilakukan uji stabilitas, jumlah kadar kompleks Co yang lepas ke pelarut disebut dengan *leaching*. Setelah dilakukan uji statistik dengan menggunakan tingkat kepercayaan 96%, maka persamaan regresi larutan standar tersebut dapat digunakan karena  $r_{hitung} > r_{tabel}$ . Nilai *leaching* dan *metal loading* dapat dilihat dari tabel III.

**Tabel III.** Nilai *Metal Loading* dan *Leaching* dari masing-masing sampel

Amobilat		Leaching ( % )
Sebelum Uji Stabilitas (% massa*)	Setelah Uji Stabilitas (% massa)	
4,0129	4,0042	0,2113

\* *Metal loading*

Berdasarkan data diatas maka nilai *metal loading* yang terdapat pada amobilat  $\text{SiO}-[\text{AlCl}_3]^{-}\text{-Co}(\text{NCCH}_3)_6$  yaitu sebesar 4,0129 % (Lampiran 8). Kecilnya nilai ini menyatakan bahwa hanya sedikit logam Co yang dapat berikatan dengan material support. Selain itu, pengurangan % massa sebelum dan setelah uji stabilitas yang kecil juga mengindikasikan kestabilan dari amobilat. Informasi yang dapat diketengahkan dari data diatas adalah amobilat  $\text{SiO}-[\text{AlCl}_3]^{-}\text{-Co}(\text{NCCH}_3)_6$  cukup stabil terhadap terjadinya *leaching* kompleks kobal(II) ke pelarut. Tingkat kestabilan ini diketahui dari nilai *leaching* yang kecil dari 10 % (0,21%) (Lampiran 8).



#### **4.6. Analisis Penentuan Kondisi Optimum Katalis Teramobilisasi pada Reaksi Transesterifikasi menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS)**

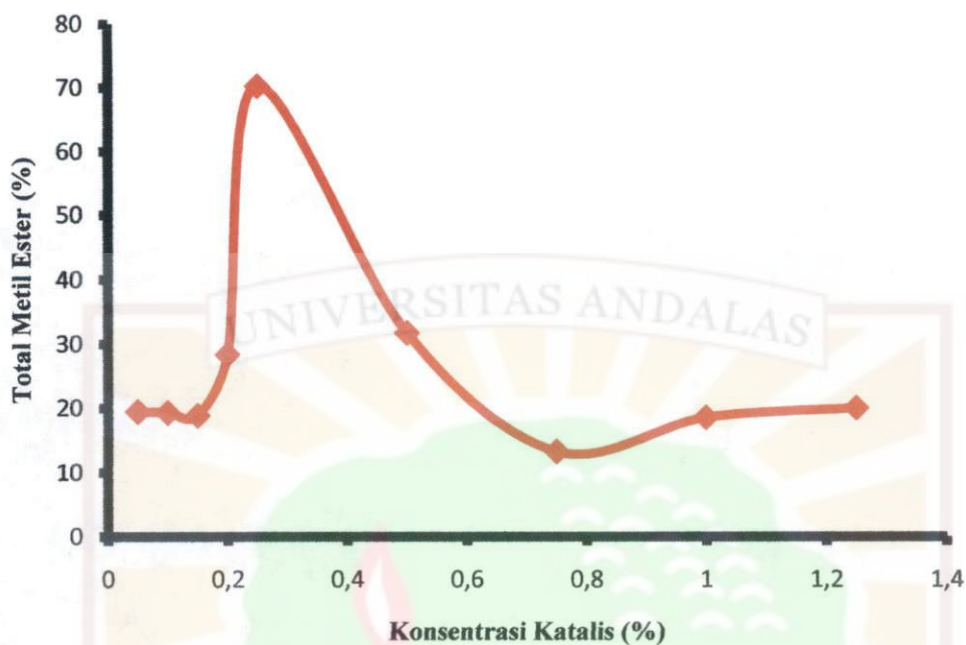
Aktifitas katalitik katalis Co(II)-Asetonitril pada reaksi transesterifikasi, dilakukan dengan mencampurkan katalis hasil sintesis dengan sampel minyak goreng dan metanol. Disini minyak goreng berfungsi sebagai substrat (sumber trigliserida), sedangkan metanol berperan sebagai reaktan dan pelarut, dimana metanol akan menyediakan spesies aktif ion metoksida. Aktivasi ion metoksida akan terjadi setelah ditambahkan katalis. Pemilihan metanol sebagai reaktan dibandingkan alkohol lainnya adalah karena metanol lebih bersifat reaktif dibandingkan dengan alkohol lain (etanol), disamping itu, metanol yang bersifat polar akan lebih cepat bereaksi dengan katalis, sehingga aktivasi ion metoksida lebih cepat terjadi dan produk metil ester lebih cepat terbentuk.

Untuk penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik katalis, digunakan 3 parameter yaitu : konsentrasi katalis, kecepatan pengadukan, dan lama pengadukan. Untuk analisa metil ester yang dihasilkan, digunakan alat GC-MS. Analisis dengan GC-MS dilakukan untuk memisahkan senyawa yang bersifat volatil dan semi-volatil dengan resolusi yang baik serta untuk mengidentifikasi senyawa metil ester yang terkandung dalam produk biodiesel hasil reaksi transesterifikasi. Disamping itu, dengan adanya MS (*Mass Spectrometry*) memungkinkan untuk menentukan berat molekul suatu metil ester, sehingga dapat diprediksi rumus molekul dari metil ester hasil identifikasi.

##### **4.6.1. Variasi Konsentrasi Katalis**

Parameter awal yang digunakan untuk penentuan kondisi optimum katalis Co(II)-Asetonitril adalah variasi konsentrasi katalis. Ini dilakukan karena berdasarkan konsentrasi optimumlah parameter yang lainnya baru dapat diteliti. Konsentrasi katalis yang digunakan yaitu : 0,05% ; 0,1% ; 0,15% ; 0,2% ; 0,25% ; 0,5% ; 0,75% ; 1% ; 1,25%. Berdasarkan analisa GC-MS, dari berbagai variasi konsentrasi yang diuji, dapat dilihat bahwa pada konsentrasi katalis 0,25% merupakan konsentrasi katalis optimum dibandingkan konsentrasi-konsentrasi

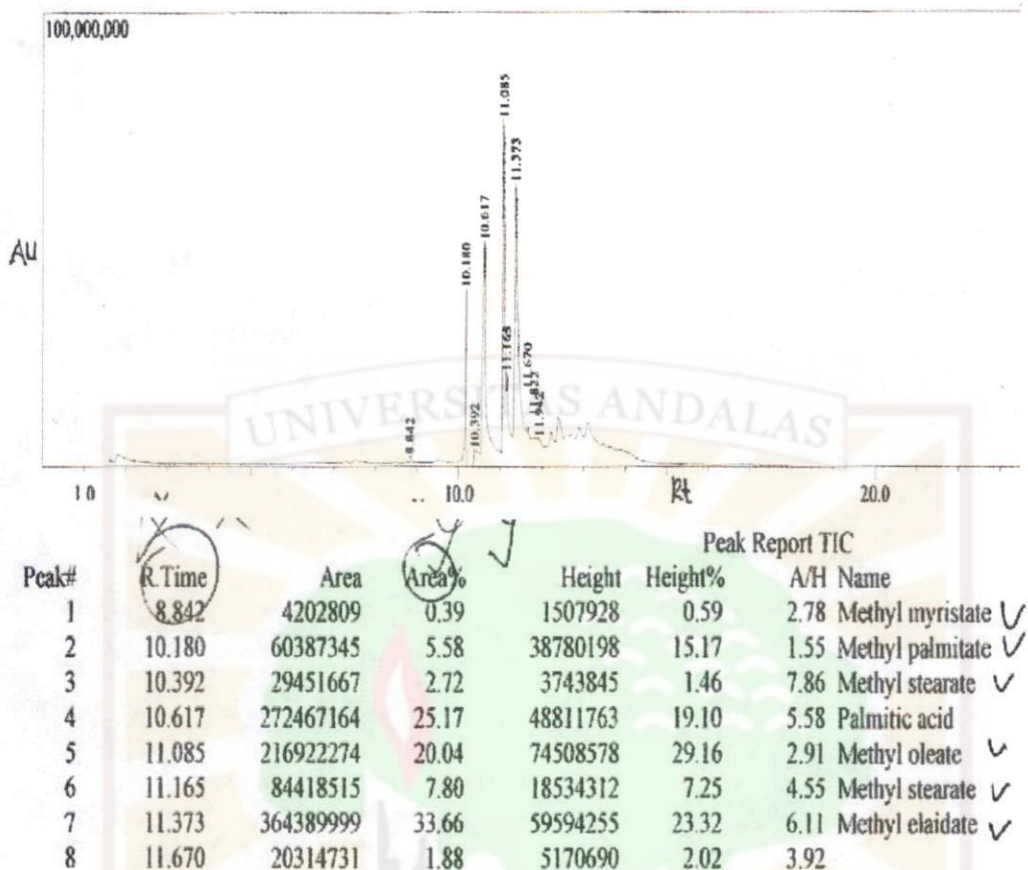
lainnya untuk mengkonversi asam lemak pada minyak goreng menjadi metil ester berada (Gambar 9).



**Gambar 9.** Grafik konsentrasi katalis Vs total metil ester (%)

Pada konsentrasi inilah mekanisme katalisis heterogen yang meliputi proses adsorpsi dan desorpsi mencapai kondisi optimalnya. Kecepatan adsorpsi dan kecepatan desorpsi dari reaktan dan substrat akan mempengaruhi jumlah metil ester yang dihasilkan, jika antara kecepatan adsorpsi dan desorpsi tidak sebanding, maka jumlah metil ester yang diproduksi akan lebih sedikit. Disamping pengaruh kecepatan adsorpsi-desorpsi, hal lain yang dapat mempengaruhi jumlah metil ester yang dihasilkan adalah adanya kompetisi penggunaan metanol dalam reaksi esterifikasi, baik sebagai reaktan maupun sebagai pelarut. Metanol berperan sebagai reaktan dan juga sebagai pelarut protik yang dapat menyeimbangkan anion yang terbentuk dari katalis setelah melepaskan proton (dari situs asam Brønsted pada katalis).<sup>22</sup> Pada konsentrasi 0,25% dihasilkan metil ester sebesar 70,19% yang dapat dilihat pada Gambar 10, meliputi : metil miristat (0,39%), metil palmitat (5,58%), metil stearat (10,5%), metil oleat (20,04%) dan metil elaidat (33,66%) sesuai dengan data spektrum MS-nya. (Lampiran 10)



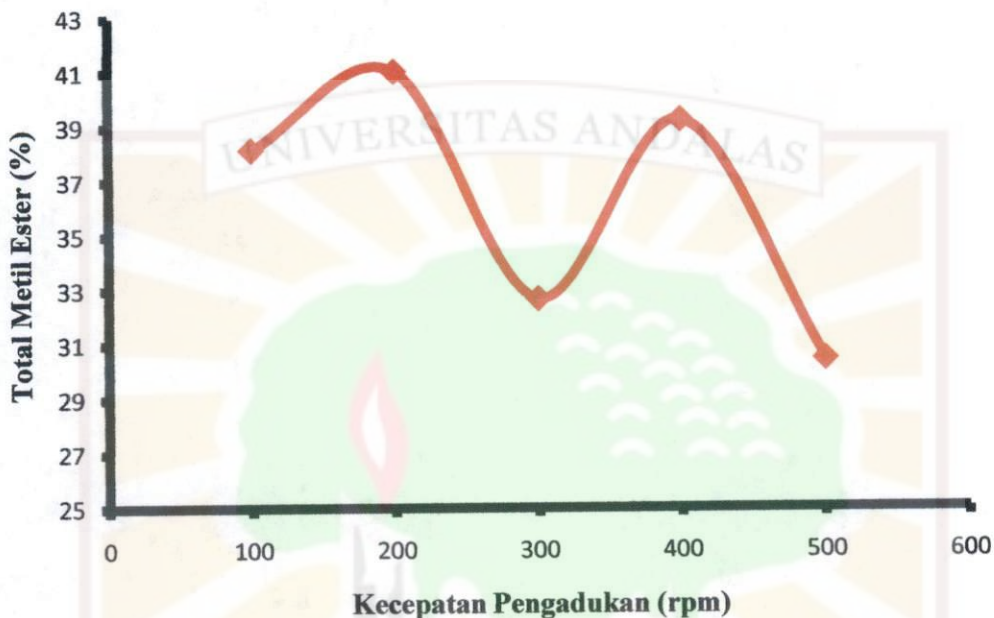


**Gambar 10.** Kromatogram metil ester pada konsentrasi optimum (0,25%)

#### 4.6.2. Variasi Kecepatan Pengadukan

Parameter selanjutnya yang digunakan untuk optimasi aktifitas katalitik Co(II)-Asetonitril adalah variasi kecepatan pengadukan. Dengan menggunakan konsentrasi optimal 0,25%, dilakukanlah beberapa variasi kecepatan rotor, yaitu : 100, 200, 300, 400, 500 (rpm). Dari hasil analisis menggunakan GC-MS untuk variasi kecepatan pengadukan (Gambar 11), dapat diamati bahwa pada kecepatan 200 rpm diproduksi metil ester yang paling banyak. Diperkirakan bahwa pada kecepatan 200 rpm inilah efisiensi penggunaan katalis terbaik dibandingkan kecepatan lainnya. Pada kecepatan pengadukan yang lebih besar, kecepatan desorpsi lebih cepat dibandingkan kecepatan adsorpsi, sehingga proses pengikatan substrat dan reaktan tidak berlangsung sempurna sehingga produk metil ester yang dihasilkan cenderung rendah.

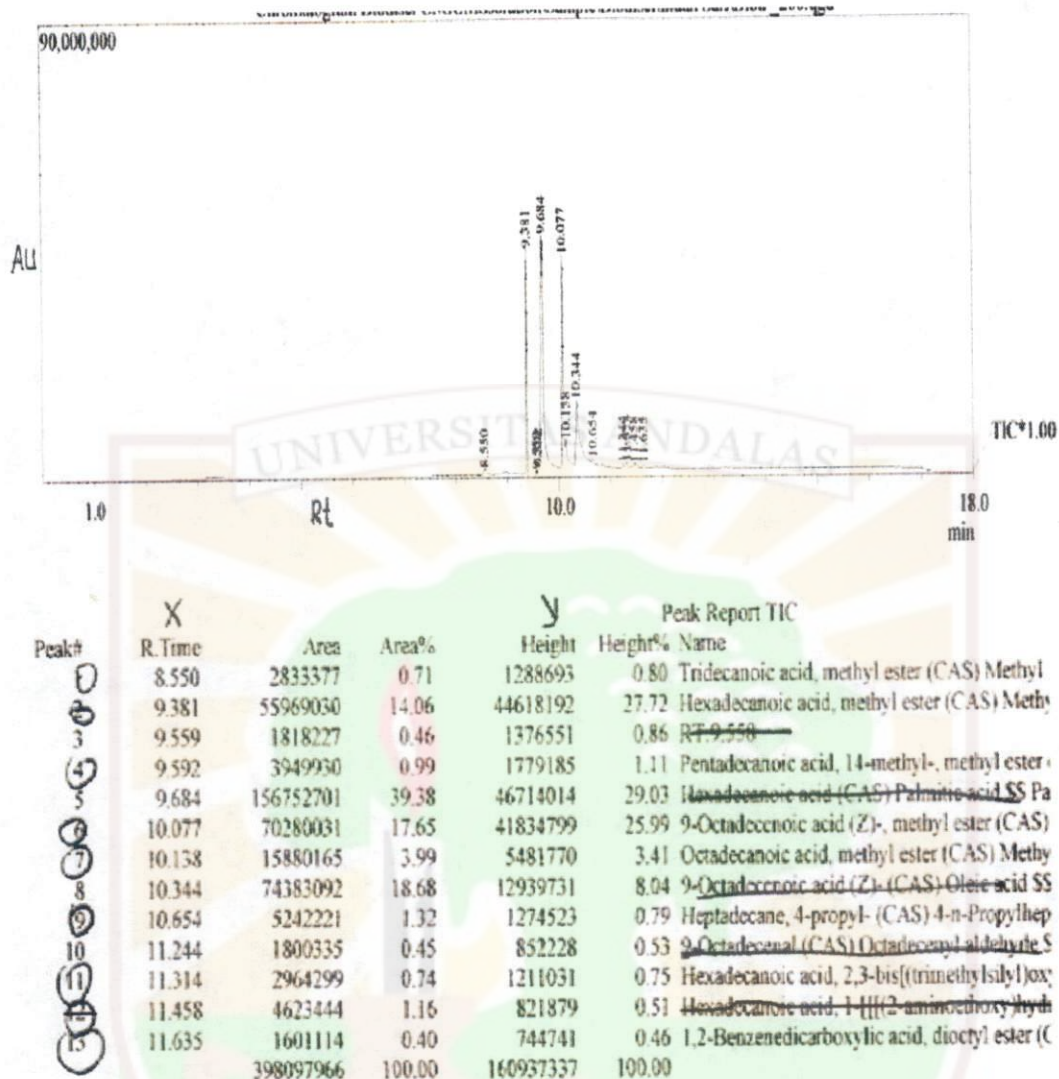
Selain itu, semakin besar kecepatan pengadukan akan berakibat pada kurangnya efisiensi katalis, substrat serta reaktan. Karena makin besar kecepatan, maka makin besar kemungkinan menempelnya prekursor pada dinding reaktor, yang diakibatkan kencangnya putaran pengadukan.



**Gambar 11.** Grafik kecepatan pengadukan (rpm) Vs total metil ester (%)

Hasil analisis GC-MS untuk variasi kecepatan pengadukan, dihasilkan metil ester dalam jumlah besar pada kecepatan pengadukan 200 rpm, yaitu sebesar 39,86 %. (Gambar 12) meliputi : metil tridekanoat (tridekanoat metil ester) (0,71%), metil palmitat (heksadekanoat metil ester) (14,06%). metil isoheksadekanoat (pentadekanoat metil ester) (0,99%), metil oleat (9-oktadekanoat (Z) metil ester) (17,65%), metil stearat (oktadekanoat metil ester) (3,99%), heptadekan 4-propyl (CAS) 4-n-propyl ester (1,32%), heksadekanoat 2,3-bis[(trimetilsilil)oksil]propil ester (0,74%), 1,2 benzendikarboksilat, dioktil ester (0,4%) sesuai dengan data spektrum MS-nya (Lampiran 11). Diperkirakan bahwa pada kecepatan inilah, dihasilkan ion metoksida dari metanol paling besar. Ion metoksida nantinya akan bereaksi dengan trigliserida pada permukaan katalis dan menghasilkan metil ester.<sup>23</sup>

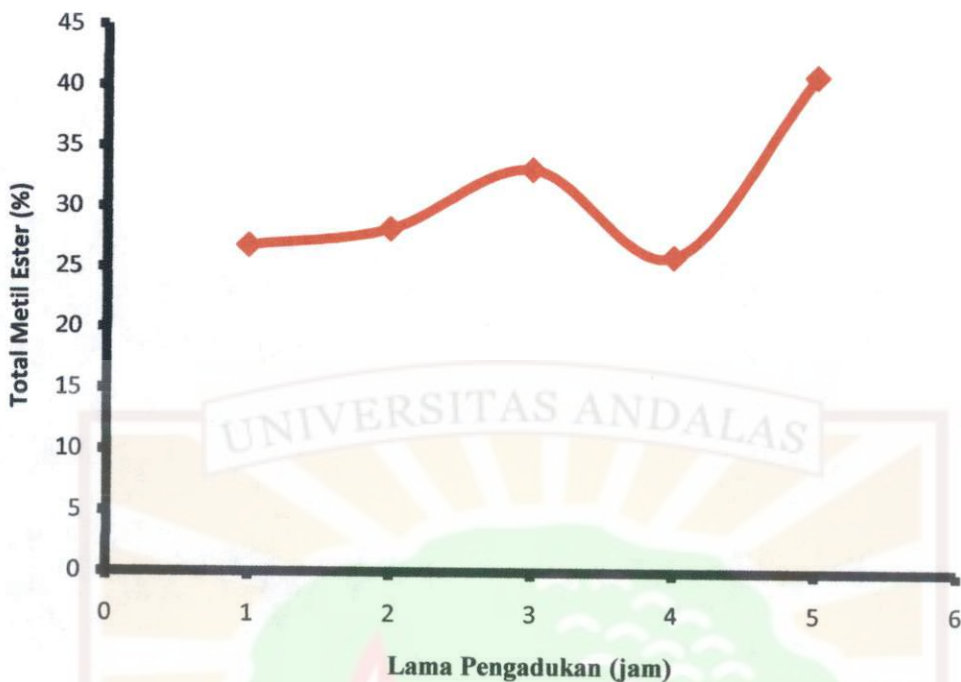




**Gambar 12.** Kromatogram metil ester pada kecepatan pengadukan optimum (200 rpm)

#### 4.6.3. Variasi Lama Pengadukan

Variasi selanjutnya yang digunakan untuk optimasi aktifitas katalitik Co(II)-Asetonitril adalah variasi lama pengadukan. Dengan menggunakan data konsentrasi katalis dan kecepatan pengadukan yang menghasilkan metil ester terbanyak (0,25% dan 200 rpm), maka dilakukanlah beberapa variasi lama pengadukan, yaitu : 1, 2, 3, 4, 5 (jam). Dari perolehan metil ester yang didapatkan berdasarkan analisis menggunakan GC-MS untuk variasi lama pengadukan (Gambar 13), dapat diamati bahwa pada lama pengadukan 5 jam, diperoleh metil ester dalam jumlah yang lebih besar dibandingkan lama pengadukan yang lain. Diperkirakan bahwa semakin lama waktu pengadukan katalis, minyak dan metanol, maka makin banyak produk metil ester yang dihasilkan.

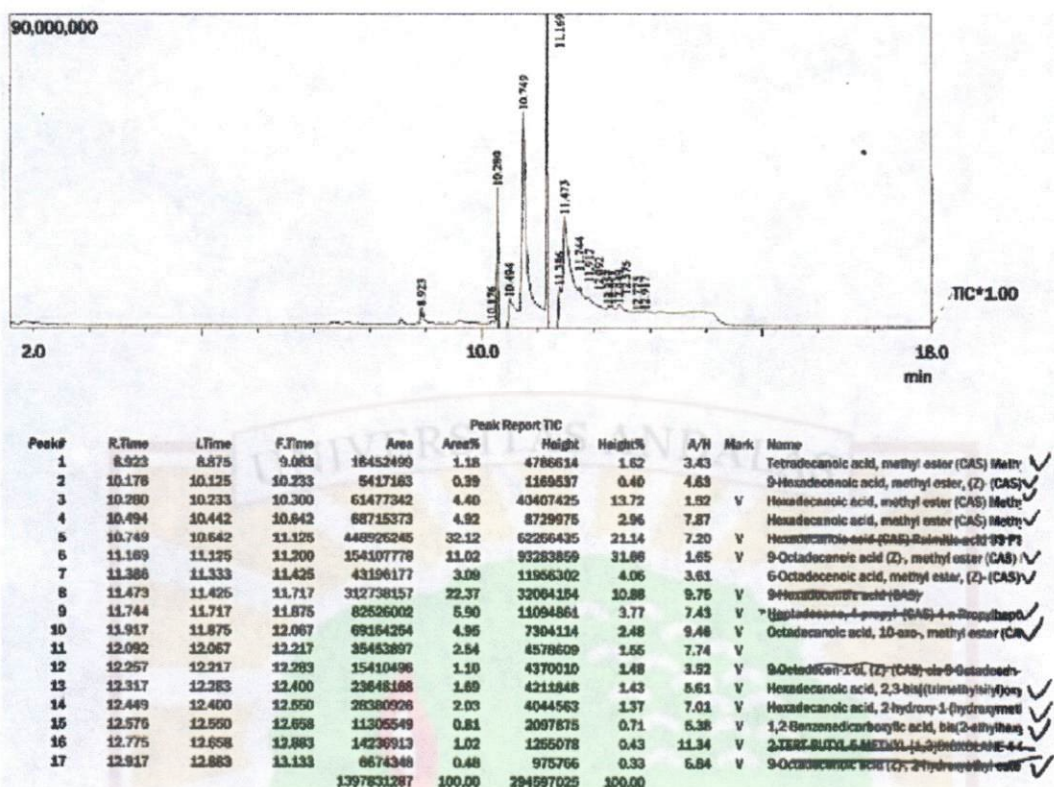


**Gambar 13.** Grafik lama pengadukan (jam) Vs total metil ester (%)

Seiring dengan bertambahnya lama pengadukan, maka semakin besar juga kesempatan bagi substrat untuk masuk ke pusat aktif katalis, sehingga produk metil ester yang dihasilkan juga semakin banyak. Disamping itu, semakin lama waktu pengadukan juga akan mengakibatkan banyaknya ion metoksida yang terbentuk yang nantinya bereaksi dengan trigliserida, sehingga semakin banyak metil ester yang terbentuk.

Hasil analisis GC-MS untuk variasi lama pengadukan pada durasi pengadukan 5 jam, menghasilkan metil ester sebesar 40,86% (Gambar 14), meliputi : metil miristat (tetradekanoat metil ester) (1,18%), 9-heksadekanoat metil ester (0,39%), metil palmitat (heksadekanoat metil ester) (9,32%), metil oleat (9-oktadekanoat metil ester) (11,02%), metil petroselinat (6-oktadekanoat metil ester) (3,09%), heptadekan 4-propil (CAS) 4-n-propil ester (5,9%), oktadekanoat 10-okso metil ester (4,95%), heksadekanoat 2,3-bis[(trimetilsilil)oksi]propil ester (1,69%), heksadekanoat 2-hidroksi-1-(hidroksimetil)etil ester (2,03%), 1,2-benzendikarboksilat dioktil ester (0,81%), 9-oktadekanoat (Z) 2-hidroksietil ester (0,48%), sesuai dengan data spektrum MS-nya (Lampiran 12).





Gambar 14. Kromatogram metil ester pada lama pengadukan optimum (5 jam)

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, maka dapat ditarik beberapa kesimpulan, antara lain :

1. Hasil Analisis FT-IR menunjukkan keberhasilan proses modifikasi silika dan juga keberhasilan sintesis katalis Co(II)-Asetnitril teramobilisasi
2. Berdasarkan analisis NL-PSA, didapatkan ukuran partikel amobilat yang kecil, sehingga amobilat memiliki luas permukaan spesifik yang besar sehingga dapat meningkatkan kecepatan reaksi
3. Amobilat yang dihasilkan stabil terhadap proses *leaching*, dengan persen *leaching* 0,21% (<10%).
4. Konsentrasi katalis (amobilat) memberikan pengaruh terhadap reaksi transesterifikasi dimana konsentrasi katalis yang dapat menghasilkan metil ester lebih banyak adalah pada 0,25%.
5. Kecepatan pengadukan memberikan pengaruh terhadap proses adsorpsi-desorpsi serta terhadap rendemen metil ester yang dihasilkan, dimana kecepatan pengadukan optimum adalah 200 rpm.
6. Semakin lama waktu pengadukan, maka jumlah metil ester yang dihasilkan akan semakin besar

#### 5.2. SARAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, agar hasil yang didapatkan lebih maksimal maka disarankan untuk melakukan uji sifat fisika dan kimia seperti titik nyala, densitas, viskositas, bilangan asam dari biodiesel yang dihasilkan. Selain itu juga disarankan untuk menguji aktifitas katalitik serta penentuan kondisi optimum dari katalis teramobilisasi pada reaksi kimia lainnya atau reaktan yang hanya mengandung satu senyawa tanpa mengandung pengotor (senyawa lainnya).



## DAFTAR PUSTAKA

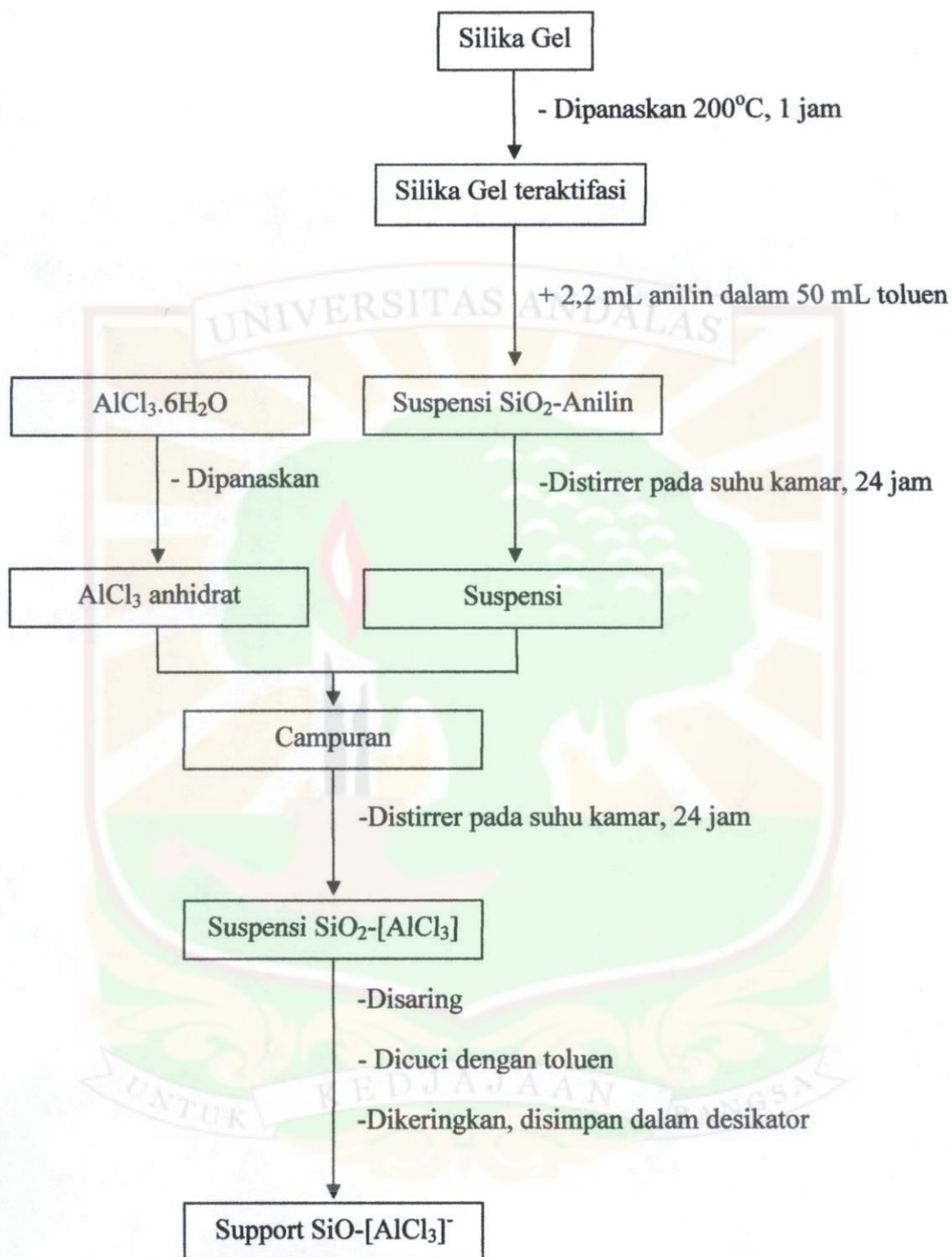
1. P, Endang, M, Bisri **2008**. *Kalor Biodiesel Hasil Esterifikasi dengan Katalis Al-MCM-41 dan Transesterifikasi dengan Katalis Kalium Hidroksida Minyak Biji Nyamplung (Calophyllum Inophyllum)*. Institut Teknologi Sepuluh November
2. Catherine E, Housecroft, Alan G. **2005**. *Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. Pearson Education Limited: England.
3. Alhmaideen, A. I. S., **2008**. *Synthesis, Immobilization, and Applications of Solvent Stabilized Transition Metal Cations with Weakly Coordination Cations*. Technische Universitat Munchen
4. Sakthivel, A., A. K. Hijazi., M. Hanzlik., A. S. T. Chiang., F. E. Kuhn. **2005**. *Heterogenization of  $[Cu(NCCH_3)_6] [B(C_6F_5)_4]_2$  and its Application in Catalytic Olefin Aziridination*. Applied Catalyst A, General, 294, p 161
5. S. Syukri., A. K. Hijazi., A. Sakthivel., A. I. Al-Hmaideen., F. E. Kuhn, **2007**, *Heterogenization of Solvent-Ligated Copper(II) Complexes on Poly(4-vinylpyridine) for the catalytic Cyclopropanation of Olefins*, Inorganica Chimica Acta. Vol. 360, p.197
6. R. Fatemeh. **2008**. *A heterogeneous cobalt(II) Salen complex as an efficient and reusable catalyst for acetylation of alcohols and phenols*. Tetrahedron Letters 50 p.395-397
7. Fernandez, B. R., S. Arief., S. Syukri. **2010**. *Amobilisasi Kompleks Kobalt(II) Pada Silika Modifikasi dan Karakterisasinya*. Skripsi Sarjana Kimia, Universitas Andalas : Padang
8. Mustafa, B. Purwanti, E. **2011**. *Kalor biodiesel hasil esterifikasi dengan katalis Al-MCM-41 dan transesterifikasi dengan katalis kalium hidroksida minyak biji nyamplung (Calophyllum inophyllum)*. Skripsi Sarjana Kimia. FMIPA ITS
9. Syukri. S., C. E. Fischer, A. I. Al-Hmaideen, Yang Li, Ying Zheng, F. E. Kühn, **2008**, *Modified MCM-41-Supported Acetonitrile Ligated Copper(II) and its Catalytic Activity in Cyclopropanation of Olefins*, Microporous and Mesoporous Materials, 113, p. 171
10. Fujiwara. Sergio T., **1999**, *Cobalt(II) phthalocyanine Bonded to 3-n-propylimidazole Immobilized on Silica Gel Surface: Preparation and Electrochemical Properties*, J. Braz. Chem. Soc, Vol. Vol. 10, No. 5, p.389-393, 1999

11. H. Yorimitsu., K. Oshima, **2006**, *New Synthetic Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes*, Pure Appl. Chem, Vol. 78, No. 2, p.44
12. Azmi. M. F, **2009**, *Transesterifikasi heterogen antara minyak sawit mentah dengan metanol menggunakan katalis  $K_2O-CaO$* , Skripsi Sarjana Kimia, FMIPA USU, p.21-22
13. F. Rajabi, **2009** , *Cobalt(II) Schiff Base Functionalized Mesoporous Silica as an Efficient and Recyclable Chemoselective Acetalization Catalyst*, Journal of the Iranian Chemical Society, p 697
14. Vogel. G.Svehla, **1979**, *Vogel's Textbook Of Macro And SemiMicro Qualitative Inorganic Analysis 5th edition*. London : Longman Group Limited
15. K. D. Pandiangan., I. G. Suka., M. Rilyanti., S. Widiarto., D. Anggraini., S. Arief., N. Jamarun, **2008**, *Karakteristik Keasaman Katalis Berbasis Silika Sekam Padi yang Diperoleh dengan Teknik Sol-Gel*, Seminar Nasional Sains dan Teknologi II, UNILA.
16. Karandikar, P., K.C. Dhanya., S. Desphande., A. J. Chandwadkar., S. Sivasanker., M. Agashe, **2004**, *Cu/Co-salen immobilized MCM-41: characterization and catalytic reactions*, Catalysis Communication, Vol. 5. p. 69
17. P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra. **2004**. *Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions*. Talanta Vol.62 p.1005–1028
18. Merckle. Christ, Haubrich. Simone, and Blumel. Janet. **2001**. *Immobilized rhodium hydrogenation catalysts*. Journal of Organometallic Chemistry 627 (2001) p.44
19. D. N. Murdijanto, S. Agung, R. Eko, **2010**, *Sintesis, karakterisasi dan uji aktifitas katalisis  $Ni/Al_2O_3$  pada reaksi Hydrocracking minyak nabati*. Jurnal Sains dan Teknologi Kimia
20. Kywe. T. T., **2009**, *Production of biodiesel from Jatropha oil (Jatropha curcas) in pilot plant*, World academy of science. Engineering and Tecnology 50 p.477-482
21. H. Xiuhua,Y. Akihiro and J. Nishikido. **2003**. *Recyclable and selective Lewis acid catalysts for transesterification and direct esterification in a fluorous biphase system: tin(IV) and hafnium(IV) bis(perfluorooctanesulfonyl)amide complexes*. Tetrahedron Letters. p.781



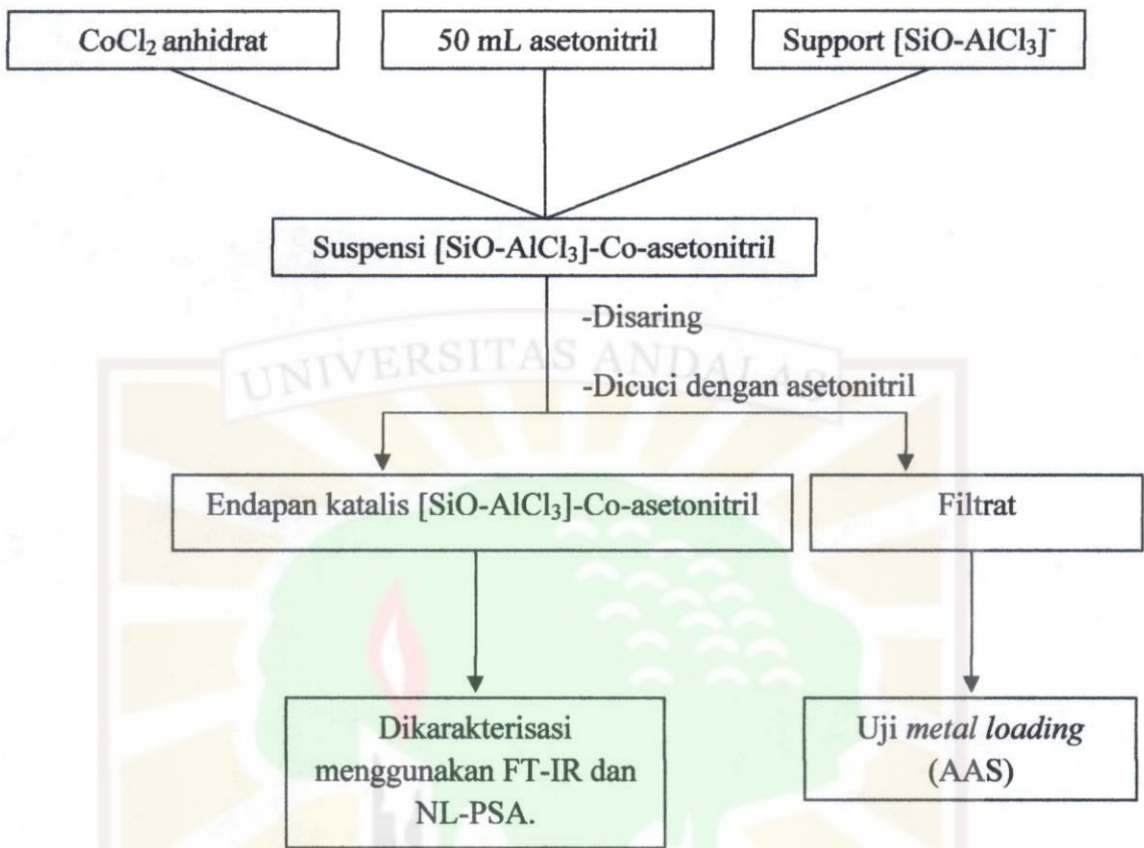
22. Padmaningsih, Astuti Tri dkk. **2006**. *Study on The Concentration Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZAA Catalyst Towards Total Conversion of Biodiesel In Transesterification of Wasted Cooking Oil*. Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta 55281
23. T, Yoeswono. **2007**. *Kinetics of Palm Oil Transesterification In Methanol with Potassium Hydroxide as a Catalyst*. Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara Yogyakarta, Indonesia 55281
24. Santen. R. A., J. A. Moulijn, van Leeuwen Piet W. N, B. A. Averill, **1999**, *Catalysis: An Integrated Approach*, 2<sup>nd</sup> Ed., Elsevier Science & Technology Books
25. Stuart, B., **2004**, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Willey & Sons, Ltd;
26. Pielichowski. Jan, Kowalski. Grzegorz, and Zaikov. Gennady. **2011**. *Catalytic Activity of Polymer-Supported Cobalt (II) Catalysts in the Oxidation of Alkenes*, Chemistry & Chemical Technology Vol.5, No.3, 2011. p.308
27. A. K. Hijazi., A. I. Al-Hmaideen., E. Herdtweck., Syukri.S., B. Voit., N. Radhakrishnan, F. E. Kühn, **2008**, *Synthesis and Characterization of Acetonitrile-Ligated Transition-Metal Complexes with Tetrakis(pentafluorophenyl)borate as Counteranions*, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, p. 2892–2898
28. Sakthivel. A., S. Syukri, A. K. Hijazi and F. E. Kühn, **2006**, *Heterogenization of [Cu(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> on mesoporous AlMCM-41/AlMCM-48 and its Application as Cycloproponation Catalyst*, Catalysis Letters, 111, p. 43
29. L. Yijun., L. Edgar, G. James G, **2007**, *Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases*, Journal of Catalysis, p 428-430
30. W. Cheng-Chien. L. Wen-Sam. C. Shih-Kai.Chen, C. Yean. **2002**. *Peroxidation of benzaldehyde by polymer-immobilized cobalt-EDTA complex*. Reactive & Functional Polymers 51 (2002) p. 69-78

### Lampiran 1. Skema Kerja Sintesis Support Silika

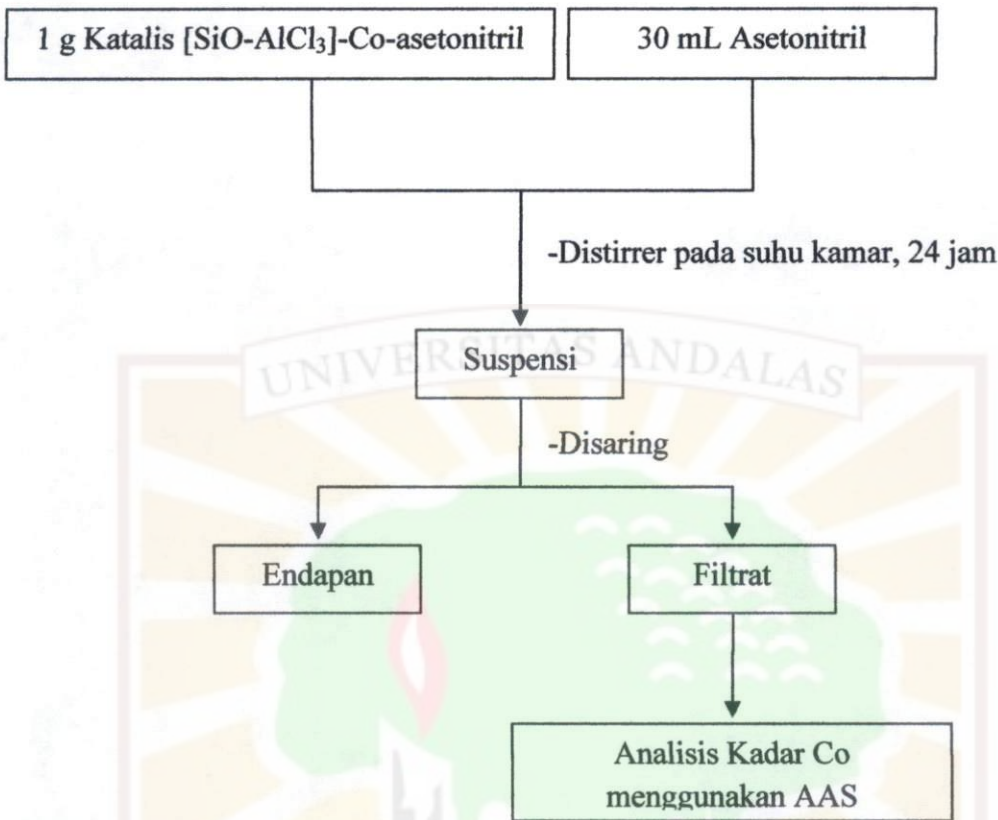




**Lampiran 2. Skema Kerja Sintesis Katalis Teramobilisasi**

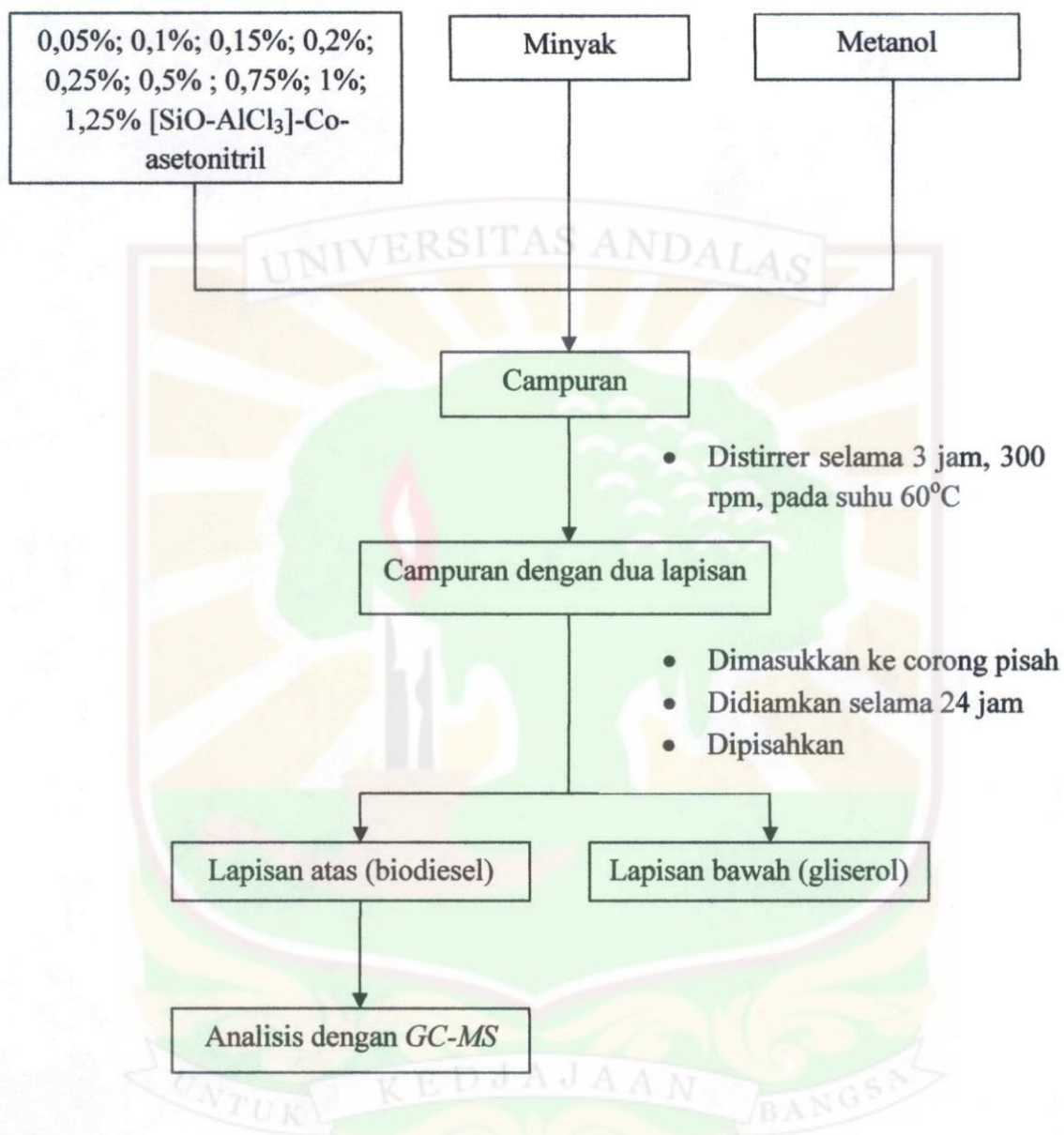


**Lampiran 3. Skema Kerja Uji *Leaching***

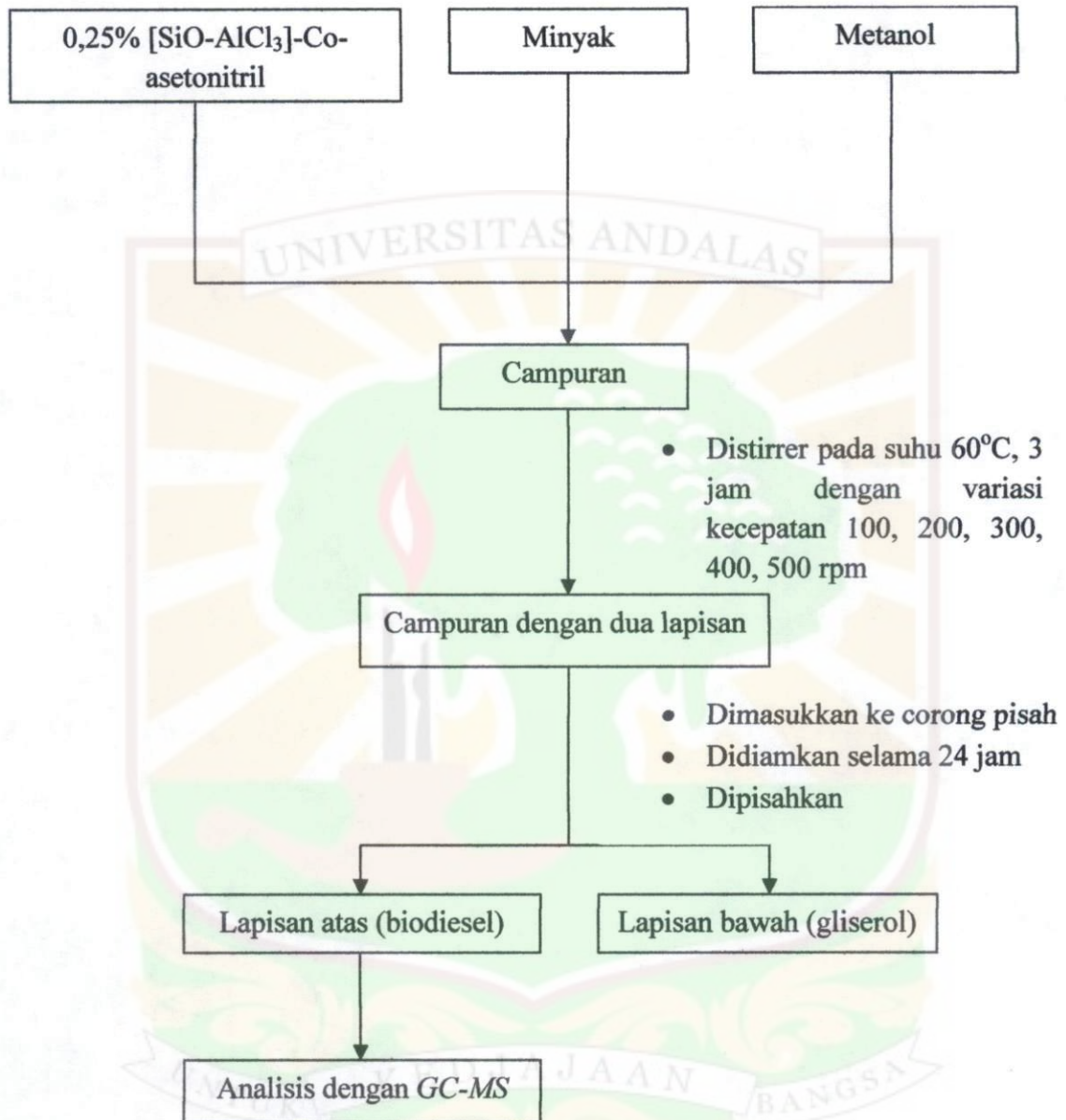




**Lampiran 4. Skema kerja penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik Co(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada silika modifikasi dengan variasi konsentrasi katalis**

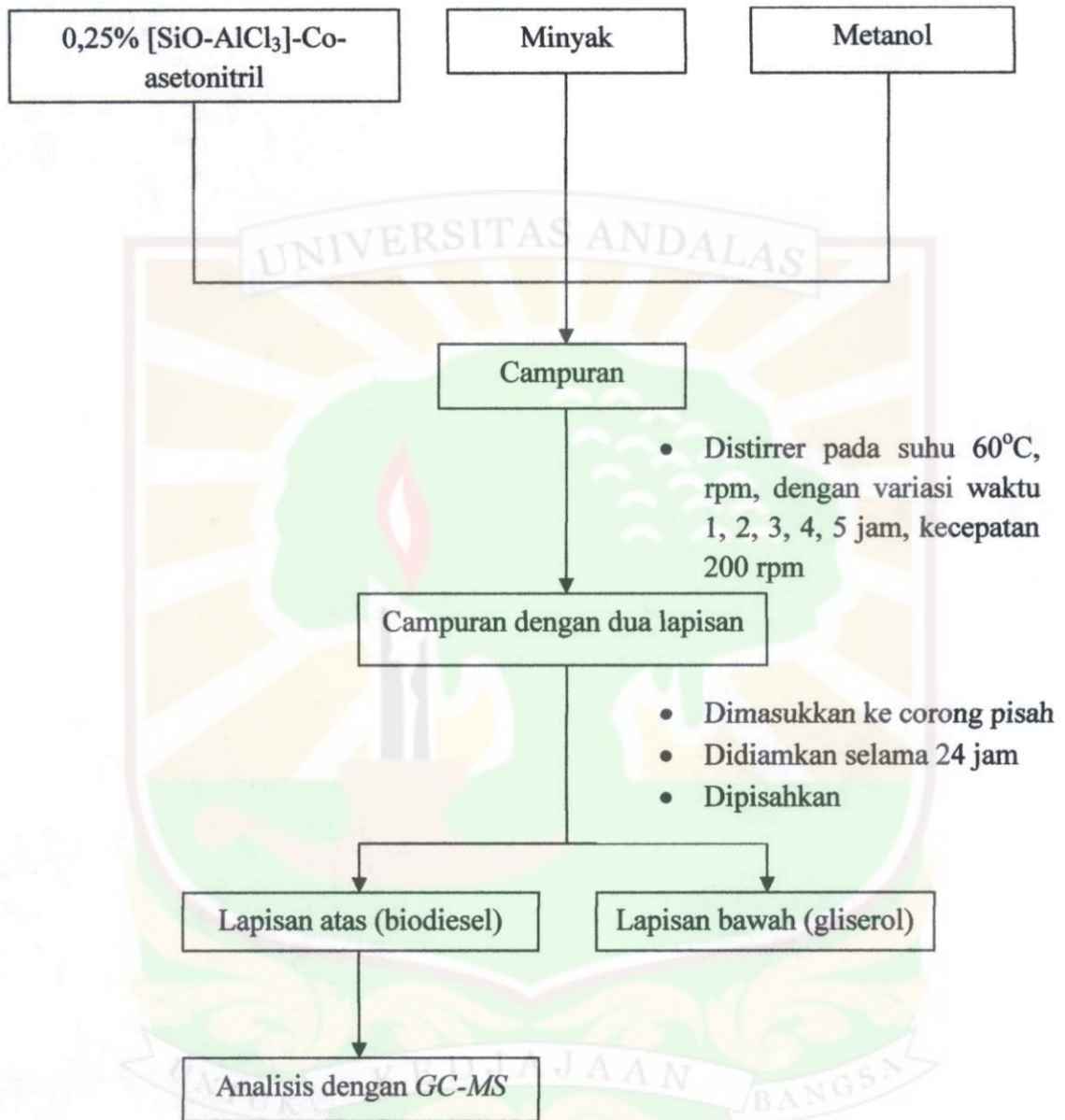


**Lampiran 5. Skema kerja penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik Co(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada silika modifikasi dengan variasi kecepatan pengadukan**





**Lampiran 6. Skema kerja penentuan kondisi optimum aktifitas katalitik Co(II)-Asetonitril yang diamobilisasi pada silika modifikasi dengan variasi lamanya pengadukan**



**Lampiran 7. Perhitungan jumlah Silika, Anilin, Aluminium klorida( $\text{AlCl}_3$ ) dan  $\text{CoCl}_2$  yang digunakan**

Jumlah silika, anilin, Aluminium klorida( $\text{AlCl}_3$ ) dan  $\text{CoCl}_2$  yang digunakan berdasarkan perbandingan stokiometrinya adalah 1 : 1,2. Artinya, satu mol untuk silika dan 1,2 mol untuk anilin, Aluminium klorida( $\text{AlCl}_3$ ) dan  $\text{CoCl}_2$ .

a. Menentukan mol Silika

$$\text{Luas permukaan silika} = 131,29 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{Massa Silika} = 20 \text{ gram}$$

$$\alpha_{\text{OH}} = 4,60 \text{ nm}^{-2}$$

$$\text{Jadi jumlah partikel} = \frac{4,6}{\text{nm}^2} \times \frac{131,29 \text{ m}^2}{\text{g}} \times \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} \times 20 \text{ g}$$

$$= 1,811802 \cdot 10^{22}$$

$$\text{Jumlah mol Silanol} = 1,811802 \cdot 10^{22} \text{ -OH} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ -OH}}$$

$$= 0,02 \text{ mol -OH}$$

b. Menentukan Volume Anilin

$$\text{Mol anilin} = 1,2 \times \text{mol -OH}$$

$$= 1,2 \times 0,02 \text{ mol}$$

$$= 0,024 \text{ mol anilin}$$

$$\text{Volume Anilin} = 0,024 \text{ mol} \times \frac{93 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1,0217 \text{ g}}$$

$$= 2,2 \text{ ml}$$

c. Menentukan Massa Aluminium klorida( $\text{AlCl}_3$ )

$$\text{Mol Aluminium klorida}(\text{AlCl}_3) = 1,2 \times \text{mol -OH}$$

$$= 1,2 \times 0,02 \text{ mol}$$

$$= 0,024 \text{ mol}$$



$$\begin{aligned}\text{Massa Aluminium klorida(AlCl}_3\text{)} &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{133,34 \text{ g}}{\text{mol}} \\ &= 3,2 \text{ g}\end{aligned}$$

d. Massa  $\text{CoCl}_2$

$$\begin{aligned}\text{Mol CoCl}_2 &= 1,2 \times \text{mol -OH} \\ &= 1,2 \times 0,02 \text{ mol} \\ &= 0,024 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa CoCl}_2 &= 0,024 \text{ mol} \times \frac{129,839 \text{ g}}{\text{mol}} \\ &= 3,12 \text{ g}\end{aligned}$$



### Lampiran 8. Perhitungan *metal loading* dan *leaching*

- a. Menentukan nilai % *metal loading* dari amobilat  $\text{SiO}_2\text{-[AlCl}_3\text{]-Co(CH}_3\text{CN)}_6$ .

$$\begin{aligned}\text{g Co mula-mula} &= \frac{\text{Ar Co}}{\text{Mr CoCl}_2} \times m \text{ CoCl}_2 \times \frac{0,02}{0,024} \\ &= \frac{58,93 \text{ g/mol}}{129,839 \text{ g/mol}} \times 2,35 \text{ g} \times \frac{1}{1,2} \\ &= 0,888 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{g Co dalam larutan} &= [\text{}]_{\text{AAS}} \times \text{Volume larutan} \\ &= 24,000 \text{ mg/L} \times 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0,204 \text{ mg} \\ &= 0,000204 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{g Co dalam amobilat} &= (\text{g Co mula-mula}) - (\text{g Co dalam larutan}) \\ &= 0,888 \text{ g} - 0,000204 \text{ g} \\ &= 0,88796 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Maka, \% Metal loading} &= \frac{\text{g Co dalam amobilat}}{\text{g amobilat}} \times 100 \% \\ &= \frac{0,887796 \text{ g}}{22,1233 \text{ g}} \times 100 \% \\ &= 4,0129 \%\end{aligned}$$



- b. Menentukan nilai *leaching* dari amobilat  $\text{SiO}-[\text{AlCl}_3]-\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6$ .

g Co untuk uji *Leaching* = % *metal loading* . massa amobilat uji *Leaching*

$$= 4,0129 \% \times 1 \text{ g}$$

$$= 0,040129 \text{ g}$$

g Co dalam larutan = [ ]<sub>AAS</sub> x Volume larutan

$$= 10,600 \text{ mg/L} \times 8 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$= 0,0848 \text{ mg}$$

$$= 0,0000848 \text{ g}$$

g Co dalam amobilat *Leaching* = (g Co uji *Leaching*) – (g Co dalam larutan)

$$= 0,040129 \text{ g} - 0,0000848 \text{ g}$$

$$= 0,0400442 \text{ g}$$

% Massa =  $\frac{\text{g Co dalam amobilat } Leaching}{\text{g amobilat}} \times 100 \%$

$$= \frac{0,0400442 \text{ g}}{1 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$= 4,0042 \%$$

Sehingga, % *Leaching* =  $\frac{(\% \text{ Metal Loading} - \% \text{ Massa})}{\% \text{ Metal Loading}} \times 100 \%$

$$= \frac{(4,0129 - 4,0042) \%}{4,0129 \%} \times 100 \%$$

$$= 0,2113 \%$$

**Lampiran 9. Perhitungan jumlah katalis, metanol, minyak untuk reaksi transesterifikasi**

**a. Variasi konsentrasi katalis**

Konsentrasi Katalis (%)	Massa Katalis (g)	Massa Minyak (g)	Massa Metanol (g)	Keterangan
0,05	0,0498	10,64	4	T = 60°C Kecepatan pengadukan = 300 rpm Lama pengadukan = 3 jam
0,10	0,0997			
0,15	0,1495			
0,20	0,1994			
0,25	0,249			
0,50	0,498			
0,75	0,747			
1,00	0,997			
1,25	1,2459			

**b. Variasi kecepatan pengadukan**

Kecepatan Pengadukan (rpm)	Konsentrasi Katalis (%)	Keterangan
100	0,25	T = 60°C Lama pengadukan = 3 jam
200		
300		
400		
500		

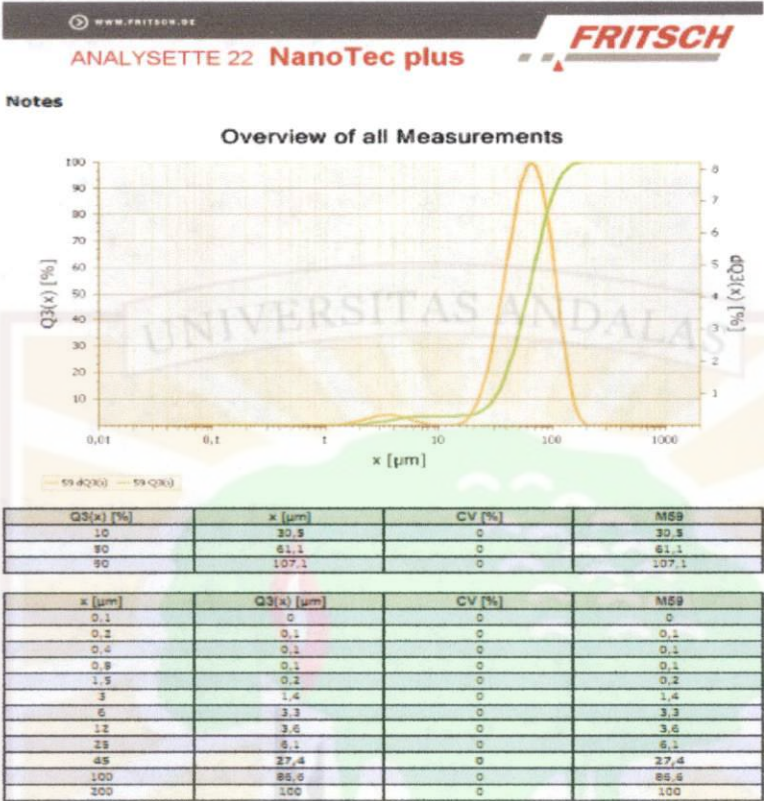
**c. Variasi lama pengadukan**

Lama Pengadukan (jam)	Konsentrasi Katalis (%)	Keterangan
1	0,25%	T = 60°C Kecepatan pengadukan = 200 rpm
2		
3		
4		
5		

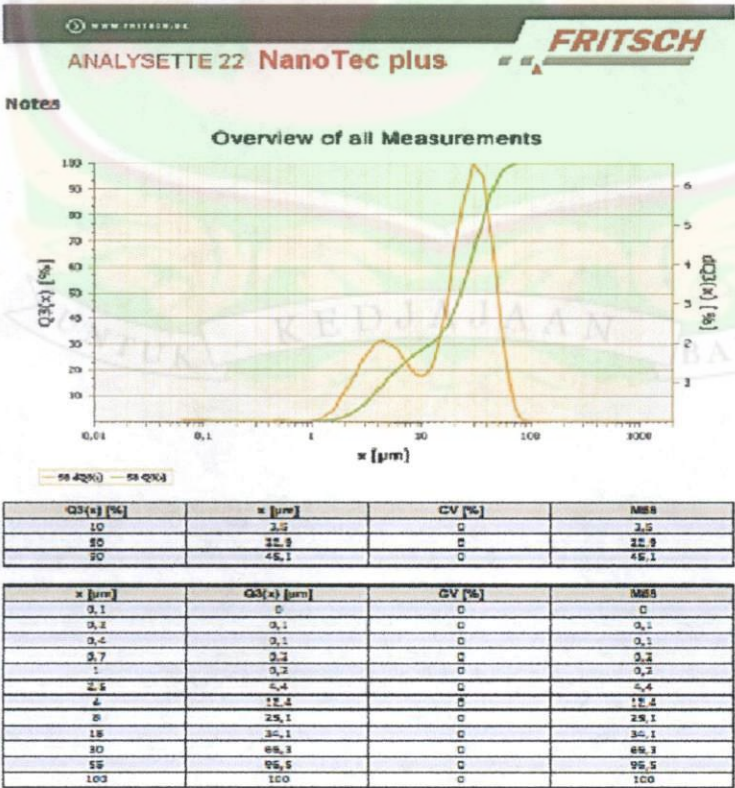


Lampiran 10. Data NL-PSA masing-masing sampel

a. Silika



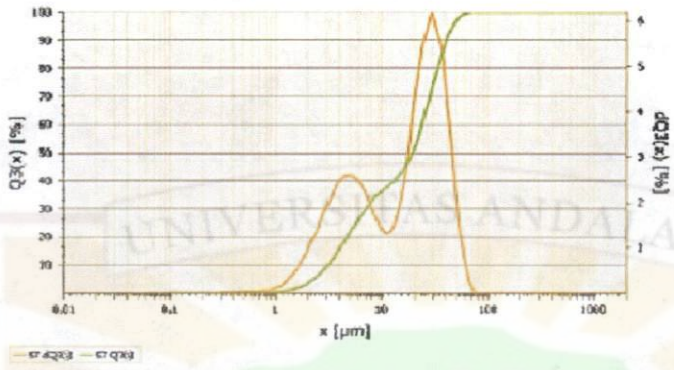
b. Silika Modifikasi



c. Amobilat

Notes

Overview of all Measurements



Q3(x) [%]	x [μm]	CV [%]	MS7
10	3.1	0	3.1
50	19.3	0	19.3
90	43.8	0	43.8

x [μm]	Q3(x) [μm]	CV [%]	MS7
0.5	0.2	0	0.2
0.8	0.4	0	0.4
1.3	1.0	0	1.0
2	3.7	0	3.7
3.8	12.8	0	12.8
6	26.4	0	26.4
10	36.8	0	36.8
18	42.7	0	42.7
25	62.9	0	62.9
40	89.5	0	89.5
60	99.3	0	99.3
100	100	0	100



## Lampiran 10. Spektrum MS metil ester untuk konsentrasi katalis 0,25%

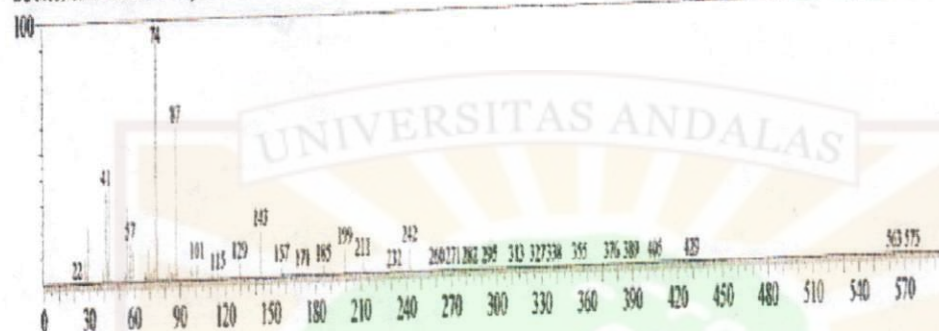
### Metil Miristat

Line# 5 R.Time:8.8(Scan#870)

MassPeaks:221

RawMode:Averaged 8.8-8.8(869-871) BasePeak:74(278429)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



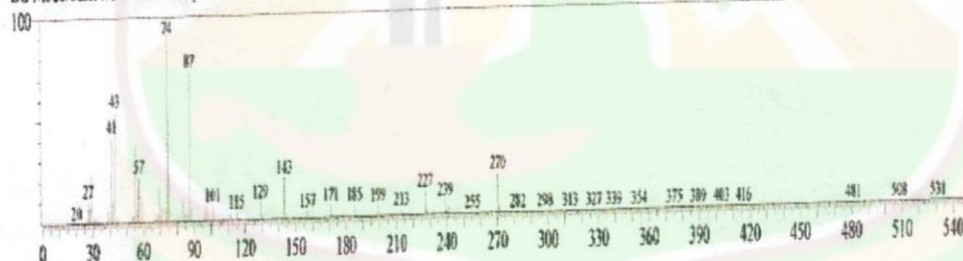
### Metil Palmitat

Line# 8 R.Time:10.2(Scan#1031)

MassPeaks:288

RawMode:Averaged 10.2-10.2(1030-1032) BasePeak:74(4428933)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



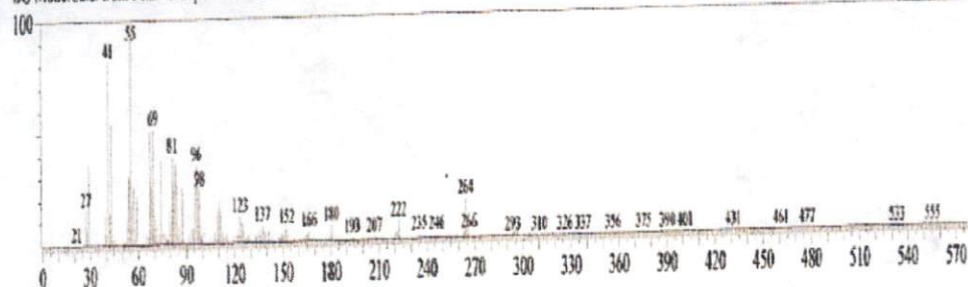
### Metil Oleat

Line# 11 R.Time:11.1(Scan#1139)

MassPeaks:308

RawMode:Averaged 11.1-11.1(1138-1140) BasePeak:55(4579916)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



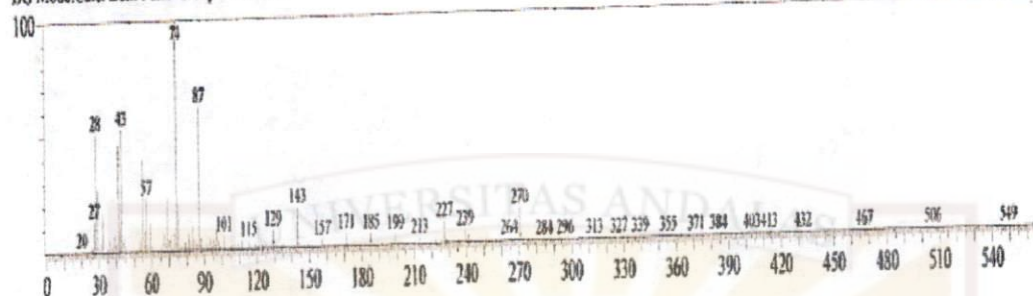
## Metil Stearat

Line#:9 R.Time:10.4(Scan#:1056)

MassPeaks:303

RawMode:Averaged 10.4-10.4(1055-1057) BasePeak:74(338512)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

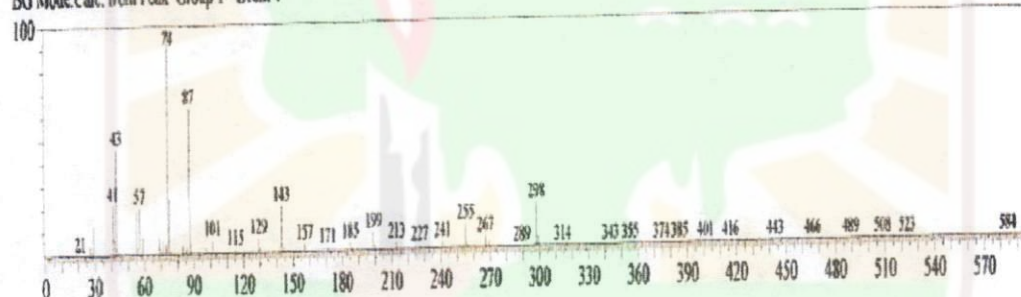


Line#:12 R.Time:11.2(Scan#:1149)

MassPeaks:183

RawMode:Averaged 11.2-11.2(1148-1150) BasePeak:74(1098274)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



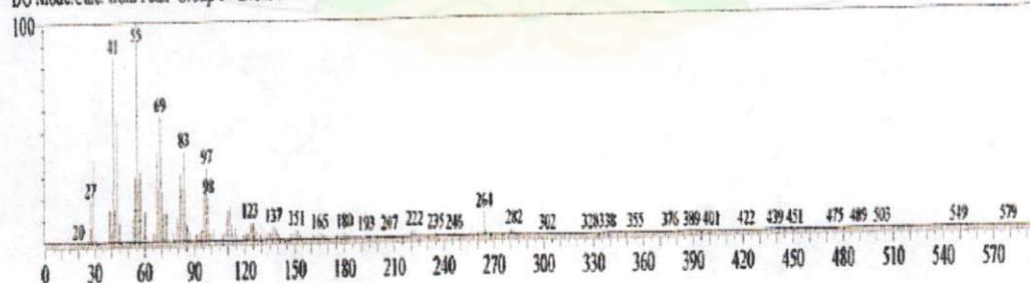
## Metil Elaidat

Line#:13 R.Time:11.4(Scan#:1174)

MassPeaks:341

RawMode:Averaged 11.4-11.4(1173-1175) BasePeak:55(4510083)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1





## Lampiran 11. Spektrum MS metil ester untuk kecepatan pengadukan 200 rpm

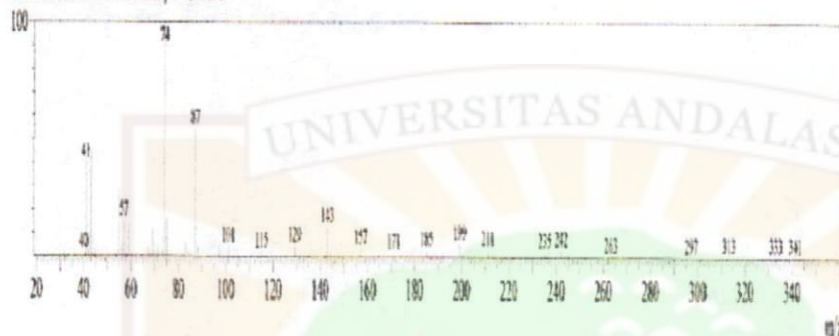
### Metil tridekanoat (tridekanoat metil ester)

Line#1 R.Time:8.6(Scan#:727)

MassPeaks:158

RawMode:Averaged 8.5-8.6(726-728) BasePeak:74(244751)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



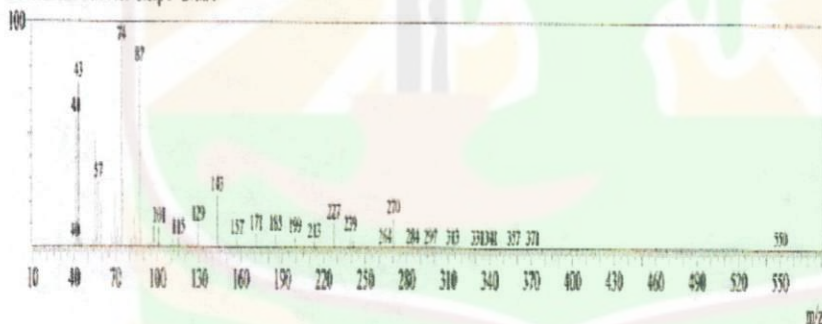
### Metil palmitat (heksadekanoat metil ester)

Line#2 R.Time:9.4(Scan#:827)

MassPeaks:224

RawMode:Averaged 9.4-9.4(826-828) BasePeak:74(4549323)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



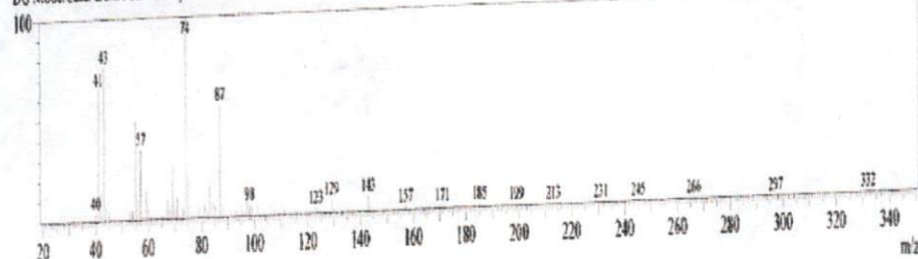
### Metil isoheksadekanoat (pentadekanoat metil ester)

Line#4 R.Time:9.6(Scan#:852)

MassPeaks:146

RawMode:Averaged 9.6-9.6(851-853) BasePeak:74(92408)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



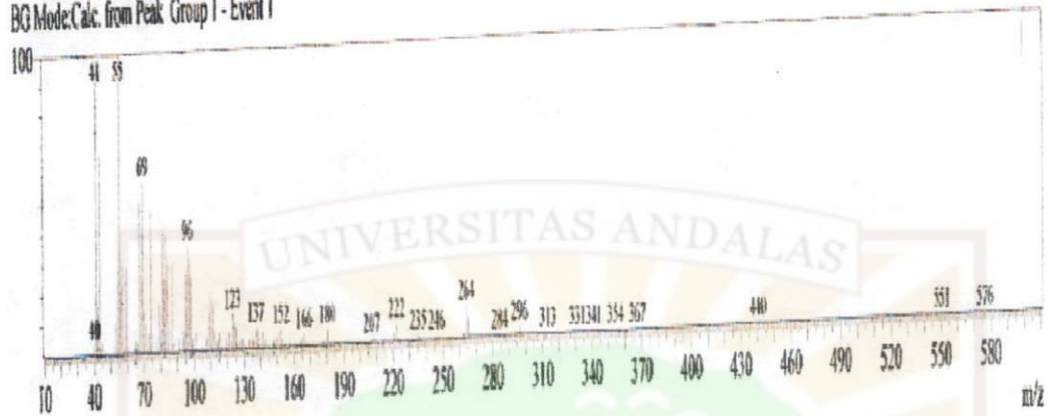
### Metil oleat (9-octadekanoat (Z) metil ester)

Line#:6 R.Time:10.1(Scan#:910)

MassPeaks:259

RawMode:Averaged 10.1-10.1(909-911) BasePeak:55(2541356)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



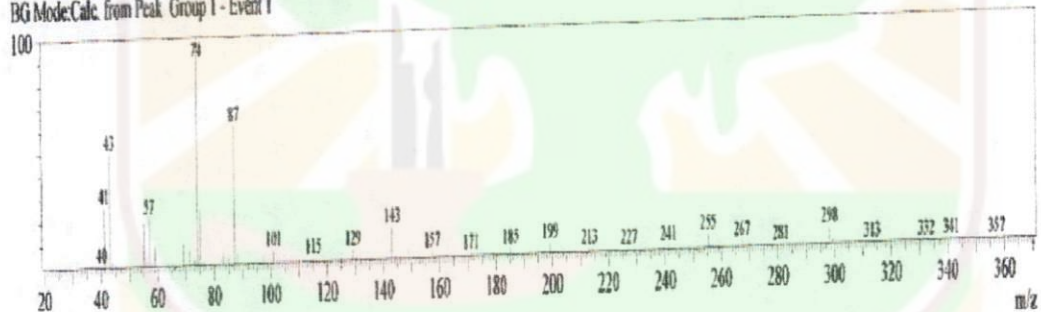
### Metil stearat (oktadekenoat methyl ester)

Line#:7 R.Time:10.1(Scan#:918)

MassPeaks:110

RawMode:Averaged 10.1-10.2(917-919) BasePeak:74(439681)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



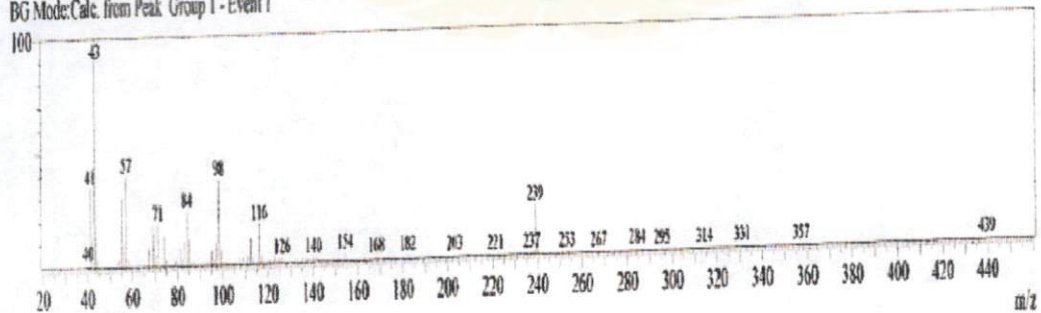
### Heptadekan 4-propil (CAS) 4-n-propil ester

Line#:9 R.Time:10.7(Scan#:979)

MassPeaks:155

RawMode:Averaged 10.6-10.7(978-980) BasePeak:43(134027)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1





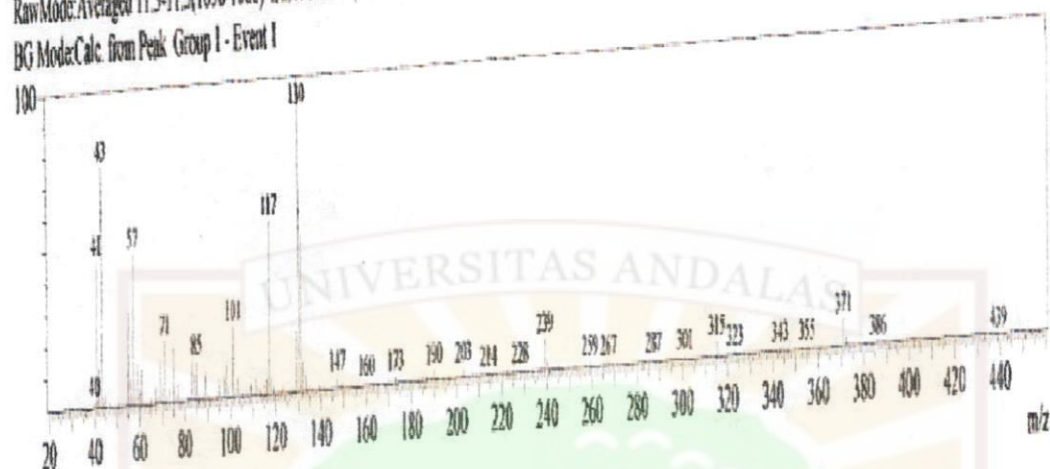
# Heksadekanoat 2,3-bis[(trimetilsilil)oksil]propil ester

Line#:11 R.Time:11.3(Scan#:1059)

MassPeaks:205

RawMode:Averaged 11.3-11.3(1058-1060) BasePeak:130(115513)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



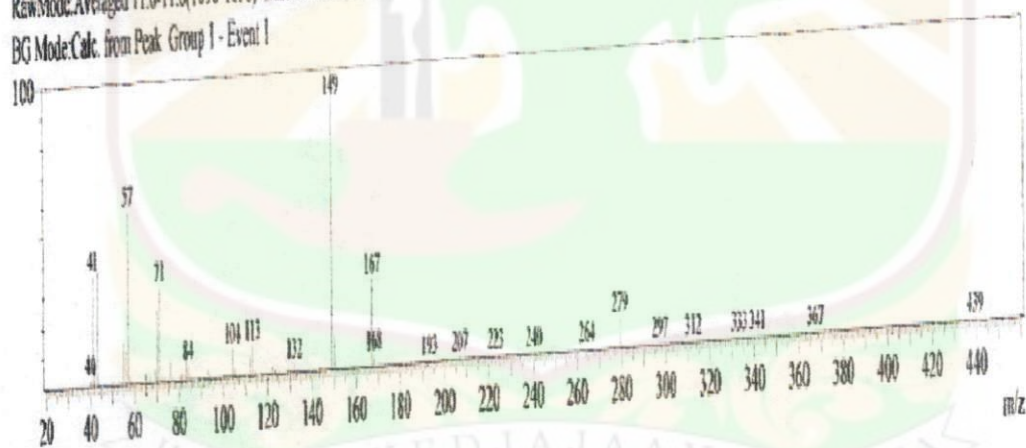
## 1,2 benzendikarboksilat, dioktil ester

Line#:13 R.Time:11.6(Scan#:1097)

MassPeaks:141

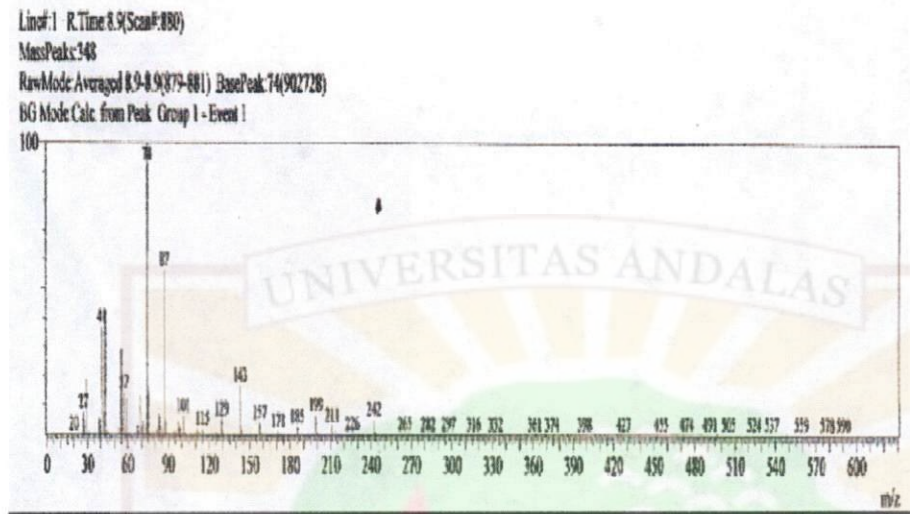
RawMode:Averaged 11.6-11.6(1096-1098) BasePeak:149(137870)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

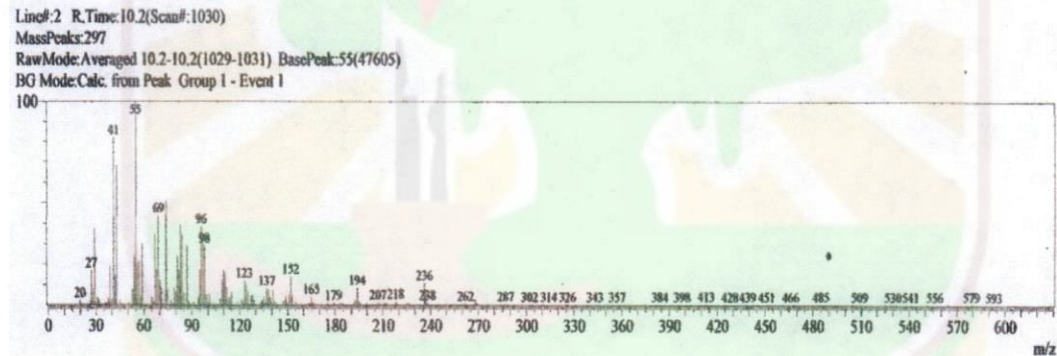


**Lampiran 12. Spektrum MS metil ester untuk lama pengadukan 5 jam**

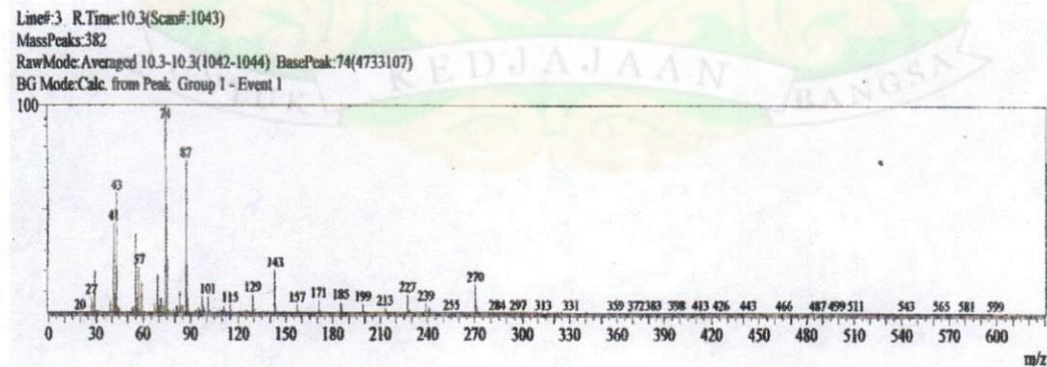
Metil Miristat (Tetradekanoat metil ester)



9-heksadekanoat metil ester



Metil Palmitat (Heksadekanoat metil ester)



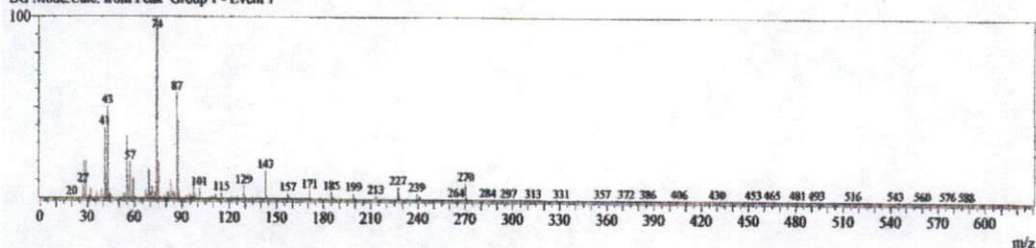


Line#4 R.Time:10.5(Scan#:1068)

MassPeaks:457

RawMode:Averaged 10.5-10.5(1067-1069) BasePeak:74(1089583)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Line#5 R.Time:10.8(Scan#:1099)

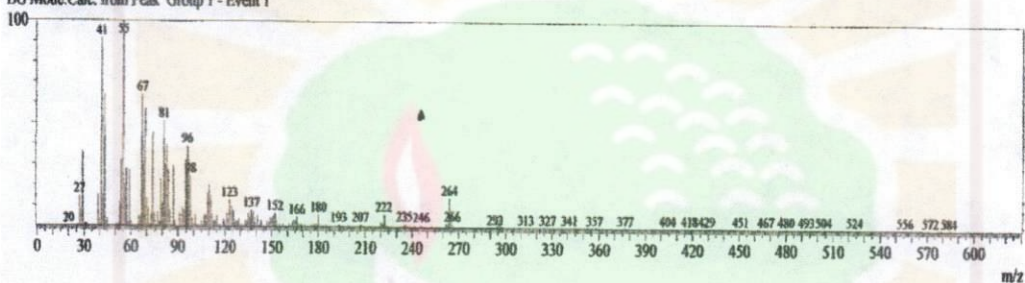
### Metil Oleat (9-oktadekanoat metil ester)

Line#6 R.Time:11.2(Scan#:1149)

MassPeaks:424

RawMode:Averaged 11.2-11.2(1148-1150) BasePeak:55(5304279)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



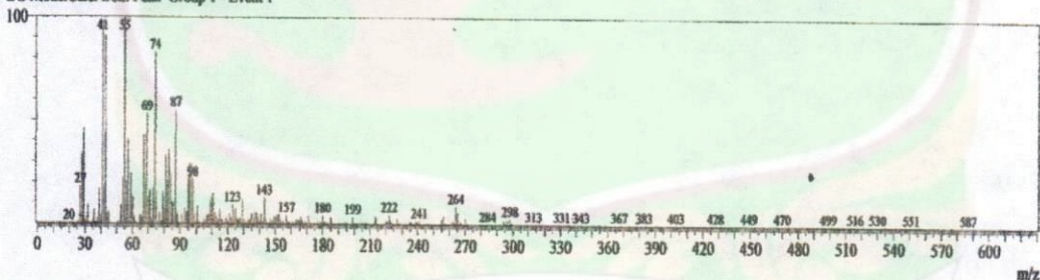
### Metil petroselinat (6-Oktadekanoat metil ester)

Line#7 R.Time:11.4(Scan#:1175)

MassPeaks:448

RawMode:Averaged 11.4-11.4(1174-1176) BasePeak:55(369803)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



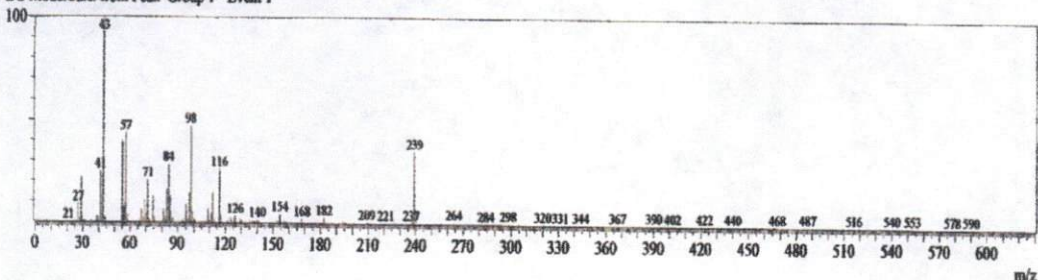
### Heptadekan 4-propil (CAS) 4-n-Propil Ester

Line#9 R.Time:11.7(Scan#:1218)

MassPeaks:311

RawMode:Averaged 11.7-11.8(1217-1219) BasePeak:43(203020)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



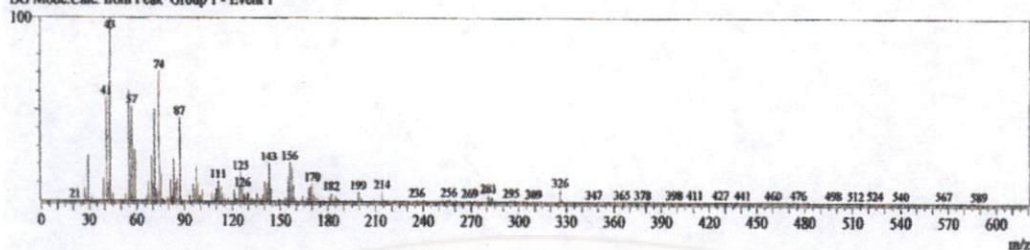
## Oktadekanoat 10-okso metil ester

Line#:10 R.Time:11.9(Scan#:1239)

MassPeaks:312

RawMode:Averaged 11.9-11.9(1238-1240) BasePeak:43(62982)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



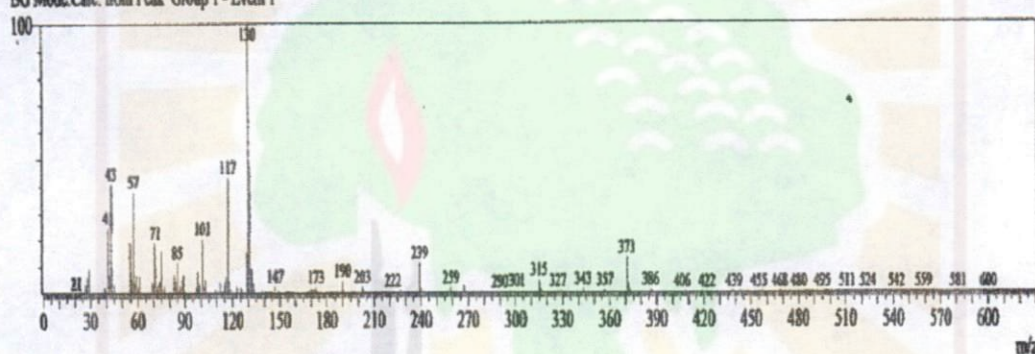
## Heksadekanoat 2,3-bis[(trimetilsilil)oksi]propil ester

Line#:13 R.Time:12.3(Scan#:1287)

MassPeaks:306

RawMode:Averaged 12.3-12.3(1286-1288) BasePeak:130(117412)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



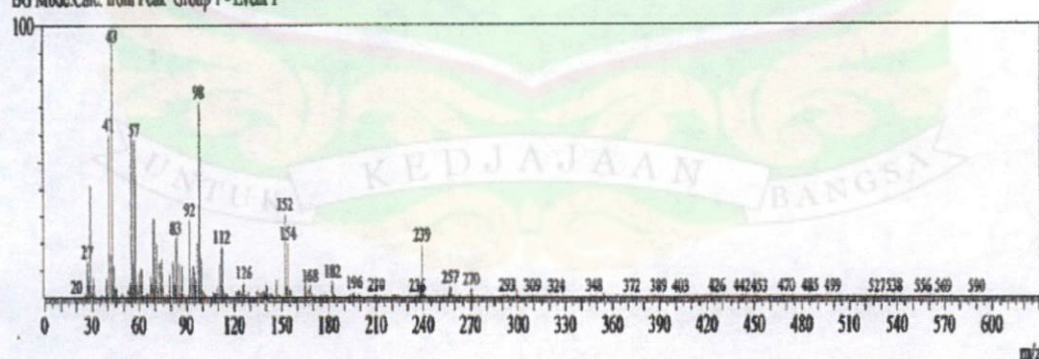
## Heksadekanoat, 2-hidroksi-1-(hidroksimetil)etil ester

Line#:14 R.Time:12.5(Scan#:1303)

MassPeaks:339

RawMode:Averaged 12.4-12.5(1302-1304) BasePeak:43(138302)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1





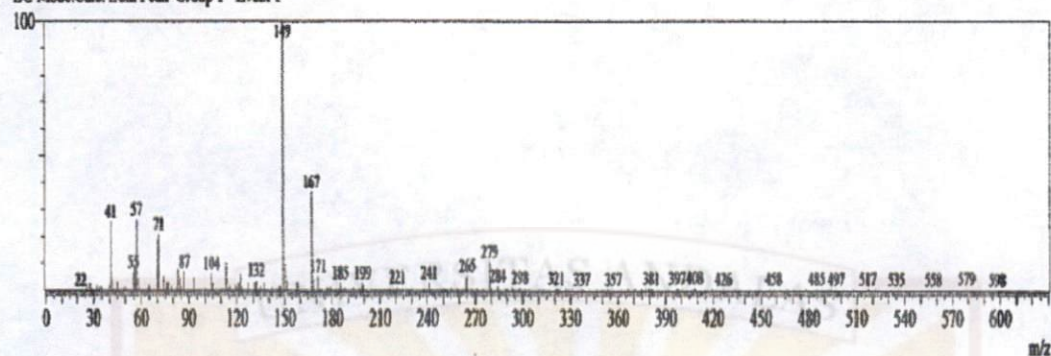
## 1,2-Benzendikarboksilat Dioktil Ester

Line#:15 R.Time:12.6(Scan#:1318)

MassPeak:264

RawMode:Averaged 12.6-12.6(1317-1319) BasePeak:149(34555)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



## 9-oktadekanoat (Z) 2-hidroksietil ester

Line#:17 R.Time:12.9(Scan#:1359)

MassPeak:318

RawMode:Averaged 12.9-12.9(1358-1360) BasePeak:41(21626)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

